



TITLE:

量子物性をしめす銅酸化物の高圧合成(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

東, 正樹

CITATION:

東, 正樹. 量子物性をしめす銅酸化物の高圧合成. 京都大学, 1995, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1995-09-25

URL:

<https://doi.org/10.11501/3106501>

RIGHT:

②

量子物性をしめす銅酸化物の高压合成

東 正樹

量子物性をしめす銅酸化物の高圧合成

目次

第1章	はじめに	1
1. 1	研究の背景と目的	
1. 2	銅酸化物高温超伝導体	
1. 3	一次元反強磁性体の基底状態とスピングャップ	
1. 4	高温超伝導とスピングャップ	
1. 5	スピン1/2梯子格子とスピングャップ	
第2章	実験	17
2. 1	高圧実験の歴史と高圧発生装置	
2. 2	試料の合成方法	
2. 3	試料の相同定と構造評価	
2. 4	帯磁率の測定とSQUIDの原理	
第3章	無限層超伝導体の合成	27
3. 1	はじめに	
3. 2	実験と結果	
3. 3	考察	
第4章	無限層超伝導体の微細構造と超伝導性	40
4. 1	はじめに	
4. 2	実験と結果	
4. 3	考察	

第5章	SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の合成と構造	51
5. 1	はじめに	
5. 2	高分解能電子顕微鏡観察	
5. 3	XRDリートベルト解析	
5. 4	考察	
第6章	SrCu_2O_3 のスピンギャップと $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の磁気秩序	66
6. 1	はじめに	
6. 2	静帯磁率の測定	
6. 3	^{63}Cu NMRの測定	
6. 4	μSR (Muon Spin Rotation/Relaxation/Resonance) の測定	
6. 5	考察	
第7章	Srサイト置換による SrCu_2O_3 へのキャリアーの注入	93
7. 1	はじめに	
7. 2	結果	
7. 3	考察	
第8章	結び	103

参考文献

謝辞

第1章 はじめに

1. 1 研究の背景と目的

1986年のBednortzとMüllerによる $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の発見[1-1]以来、銅酸化物超伝導体の研究は社会現象を巻き起こしながら足早に進化を続けてきた。1990年の $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Tl2223)の発見[1-2]以来停滞を続けたHigh T_c 競争も、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Hg1223)の発見[1-3]で新たな幕を開け、一時は絶望視されていた応用研究も最近になって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜を用いた液体窒素温度で動作するSQUIDや、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi2223)を電力リードに利用して熱侵入を軽減し、液体ヘリウムを用いることなしに運転できる超伝導磁石の登場など、着実な進歩を見せはじめている。これに対し、高温超伝導のメカニズムを探る理論研究の方はまだ決定的とは言いがたい状況である。これは一つには、銅酸化物超伝導体が一般に4つ以上の元素を含み、さらに酸素の不定比性を持つなど複雑な化合物で、詳細な物性を議論するに足る良質な試料の合成が困難であることによる。また、後述するように高温超伝導の舞台が、反強磁性的に結びついたスピン1/2が2次元的に配列した CuO_2 面であることも問題を複雑にしている。こうした状況下では数ある銅酸化物系を系統的に整理して経験則をまとめていく実験的アプローチと、ハバードモデル、 t - J モデルといった、系を単純化したモデルから出発した理論とが手を取り合って研究を進めていくことになる。前者の立場に立てば新しい超伝導体、それも出来れば構造的に既存のものとは異なった特徴を持つものを発見することが望まれる。しかしながら、世界中の科学者が5年以上の歳月を費やして新物質発見を競い合った後で新しい物質を探索するには、何か新しい合成手段が必要であろう。ここで大きな期待をもたれるのが高圧合成法である。通常は無機化合物合成法では物質探索の際のパラメーターは組成と温度であるが、ここに圧力という第三のパラメーターが加わることによって、得られる化合物の種類は飛躍的に増大する。また、高圧下では、より高い密度を持ち、陽イオンと陰イオンの配位数が高い相が安定化される傾向があるため、ある程度の指針が立てやすいのも高圧合成法の特徴である。

一方理論の面から、 CuO_2 の二次元面を理解するにあたって、まずは取り扱いの容易な一次元系を見直そうという動きもある。一部のアンダードープの銅酸化物超伝導体において、 T_c よりも高温からスピングャップと呼ばれるスピン励起スペク

トルのギャップに起因すると思われる異常が見つかり、高温超伝導との関係が取りざたされているが、これは一次元系ではよく理解された現象である。スピニングャップを持つ一次元物質としてはスピンパイエルス物質やハルデン物質がある。一次元磁性体の研究はこれまで有機分子結晶が主な舞台であったが、近年高温超伝導体の研究者にとってなじみ深い、遷移金属の酸化物である CuGeO_3 のスピンパイエルス転移[1-4]、 Y_2BaNiO_5 のハルデングャップ[1-5]が立て続けに見つかり、あらためてこの分野の研究を盛んにした。スピンパイエルス物質、ハルデン物質はそれぞれ転移温度以下で二量体化するスピン1/2反強磁性鎖、スピン1反強磁性鎖という特徴的な構造を含んだ一次元系である。さらに最近、Dagotto、Riceらによって、スピン1/2を梯子状に配置した格子においてもスピニングャップが生じ、ドーピングによって超伝導体になるであろうということが予言されている。

本研究では、高圧合成の手段を用い、まず、銅酸化物系としては最も単純な組成と構造である ACuO_2 (A: アルカリ土類金属) の無限層構造を持つ超伝導体の合成を試みた。次いで、その研究過程で発見された、一次元の梯子格子を持つ SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の磁性を調べ、理論の予言通り前者が400K以上の大きなスピニングャップを持つことを確かめた。ここでは得られた知見について、以下の順番で議論する。

- 1 無限層超伝導体の発見
- 2 無限層超伝導体の微細構造と超伝導の起源
- 3 $S = 1/2$ ハイゼンベルグ梯子格子を持つ SrCu_2O_3 のスピニングャップ
- 4 SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の基底状態
- 5 SrCu_2O_3 へのキャリアドーピングと超伝導化の可能性

なお、本論文ではCGS単位系を採用した。

1. 2 銅酸化物高温超伝導体

超伝導状態では、完全導電性、完全反磁性、磁束の量子化、ジョセフソン効果の4つの現象があらわれる[1-6]。超伝導体でできた円環を磁場中に置き、転移温度 (Critical Temperature : T_c) 以下に冷却してから磁場を切ると、円環中の磁場の変化を打ち消す方向に誘導電流が流れる。この電流が作る磁場が時間的に減少しな

いことから、超伝導状態の物質は完全導電性を持つとされている。詳しい測定によれば、超伝導金属の抵抗率は $10^{-23} \Omega \text{cm}$ 以下で、室温の銅のものよりの18桁小さいことから、抵抗がゼロであるとして取り扱ってよいであろう。また、この円環の中の磁束の大きさは量子化されており、 $\Phi_0 = \frac{hc}{2e}$ の整数倍の大きさを持つ。磁束量子が $\frac{hc}{e}$ ではなく $\frac{hc}{2e}$ であることから、電子が二つ一組になって超伝導を担っていることがわかる。この電子の組はクーパー対と呼ばれ、たがいに反対向きのスピンと運動量をもち、コヒーレンス長も程度の範囲に広がっている。

超伝導体を磁場H中においてから転移点以下に冷却すると、中の磁束が排除され、 $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} = 0$ となる。電気抵抗がゼロならば電圧は発生しないはずで、Maxwell方程式から、 $-\frac{d\mathbf{B}}{dt} = \frac{\text{rot}\mathbf{E}}{c}$ であるから、磁束密度の変化は起こりえない。つまり、この完全反磁性は完全導電性だけでは説明できない、超伝導状態に特有の現象である。超伝導状態における完全反磁性はマイスナー効果と呼ばれ、試料表面に磁場侵入長 λ の深さまで磁場が侵入し、その部分に反磁性電流が流れているために起こる。したがって、径が λ に比べて充分大きくない試料においては完全反磁性は達成されない。一般に完全反磁性状態に対する反磁化の大きさをその試料の超伝導体積分率と呼び、超伝導性を評価する一つの目安にしている。

超伝導におけるもう一つの現象はJosephson効果である。これは二つの超伝導体を薄い絶縁膜を挟んで接したとき、両者の間に電圧を生じることなく超伝導電流が流れる、というものであり、流すことのできる電流の最大値は絶縁体の左右から染みだしたクーパー対の波動関数の位相差を θ として、 $j = j_0 \sin \theta$ と変化する。このことは、後に述べるSQUIDなどのデバイスに応用される重要な特徴である。

超伝導体状態は温度、磁場の大きさ、電流密度の三つの条件がそろって始めて達成されるのだが、それらは互いに関連し合っている。即ち、温度が高ければ臨界電流密度は小さくなるし、磁場中では臨界温度は低くなる、といった具合である。超伝導体は、この磁場中の振る舞いから第一種、第二種の二種類に分類される。銅酸化物系は後者である。超伝導状態にある第一種超伝導体に磁場を印加していくと、臨界磁場 H_c で常伝導状態に転移する。ところが第二種超伝導体では、磁場が下部臨界磁場 $H_{c1} \approx \frac{\Phi_0}{\pi\lambda^2}$ になったところで磁束量子が一本だけ試料中に侵入する。さらに磁場を強めていくと、二本三本と侵入した磁束量子は、互いに遠ざけ合うためにAbrikosov格子とよばれる三角格子を組む。 $\frac{\Phi_0}{\pi\lambda^2}$ という H_{c1} の大きさは、磁束粒子の周りに半径 λ の常伝導の領域が出来ていていることを意味し、これが重なり合って、

磁束量子一本の占める面積が $\pi\xi^2$ 程度になると、もはや残りの面積が狭すぎて超伝導性は消失してしまう。このときの $H_{c2} \approx \frac{\Phi_0}{\pi\xi^2}$ を、上部臨界磁場と呼ぶ。これらのことから λ/ξ の比が大きいほど H_{c2}/H_{c1} の比が大きいことが分かる。逆に言えば、 ξ が十分長く、 $\lambda \approx \xi$ ならば H_{c1} と H_{c2} は一致し、第一種超伝導体になるといえる。実際には、この境界は $\frac{\lambda}{\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ である。

1911年、Onnesによって水銀のゼロ抵抗が観測されて以来、多くの金属元素および化合物において超伝導現象が見つかってきたが、その臨界温度(T_c)の上昇は10年間に3Kというゆっくりしたもので、しかも1974年に発見された Nb_3Ge の23K以来停滞していた。この状況を打開したのが1986年のBednortzとMüllerによる $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の発見である。銅酸化物超伝導体は空气中で比較的容易に合成出来る事もあって世界中で集中的に研究され、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [1-7]の90K、 Bi2223 [1-8]の120K、 Ti2223 の125Kと、短期間の内に次々と T_c の記録が塗り替えられた。そうした研究の結果、以下のことは比較的早期に明らかになっていた[1-9]。

銅酸化物超伝導体はいずれも超伝導の舞台となる CuO_2 面と、そこにキャリアを供給するブロック層から成っている[1-10]。図1.1の La_2CuO_4 、 Nd_2CuO_4 ではそれぞれ La_2O_3 層、 Nd_2O_3 層がブロック層である。こうした超伝導体の母物質では、Cuの価数が2で電子配列は $3d^9$ であり、二つの電子が入れる $d_{x^2-y^2}$ 軌道に電子が一つだけ居ることになる。電子相関を無視した従来のバンド描像からは、この状態は金属的であるはずだが、実際にはこれらの物質は絶縁体である。これは、強いクーロン相互作用の為、 $d_{x^2-y^2}$ バンドがupper Hubbardバンドとlower Hubbardバンドの二つに分裂しており、ちょうどlower Hubbardバンドが全て占められた格好になっているからである。さらにlower Hubbardバンドよりも高エネルギー側にOの2pバンドがあるため、これは単純なモット型ではなく、電荷移動型の絶縁体である[1-11]。こうした状況を図1.2に示す。このように、 CuO_2 面の各Cu上にはスピン1/2を持つ電子が一つずつ局在しており、それらはOの2p軌道を介した超交換相互作用によって、互いに反強磁性的に結びついている。ブロック層の元素を置換したり酸素量をコントロールすることで CuO_2 面に正孔(ホール)または電子[1-12]のキャリアを注入すると、この反強磁性絶縁体は急激にネール点を下げ、金属に転移するのだが、ほぼ同時に低温で超伝導体になる。 T_c はキャリア量に従って増加するが、キャリア量が増え過ぎると逆に低下に転じ、やがて系は単純な金属になる。ここで、 T_c が極大に達するまでをアンダードープ領域、極大を過ぎてからをオーバードープ領域と呼ぶ。代表

的な銅酸化物超伝導体であるLa系、Nd系の相図[1-13]を図1.3にあげる。

超伝導は、フェルミ粒子である電子が二つ集まってボーズ粒子であるクーパー対を形成することによって起こる。フェルミ粒子は一つの状態を一つの粒子しか占めることが出来ず、フェルミエネルギーまでの準位が順に占拠されているが、ボーズ粒子は全ての粒子が最低エネルギー状態を占めることが出来る。クーパー対を壊して超伝導状態を止めるためには電子を元の準位まで励起することが必要で、そのエネルギーギャップを超伝導ギャップと呼ぶ。BCS理論[1-14]ではクーパー対形成の電子間引力の起源を電子-格子相互作用に求めているのだが、これでは銅酸化物系の異常に高い転移温度や小さい同位体効果[1-9]を説明することは出来ない。したがって、高温超伝導を理解するためには、BCS理論を拡張、あるいは電子-格子相互作用に立脚しない新しい理論を確立する必要がある。こうした中で、高温超伝導におけるクーパー対の形成が電子-格子相互作用ではなく、電子同志の磁気的な相互作用によるものである証拠になり得るものとして注目されているのが、 T_c より高温でのスピンギャップの形成である。

1. 3 一次元反強磁性体の基底状態とスピンギャップ

一次元磁性体[1-15]とは磁性原子が鎖状に並び、各原子位置に局在した電子のスピン角運動量があつて、鎖方向だけにハミルトニアン

$$\mathcal{H} = J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$$

で表わされる相互作用が働いているものである。 $J < 0$ ならば相互作用は強磁性的で、すべてのスピンの同一方向を向いた状態が基底状態となる。 $J > 0$ ならば相互作用は反強磁性的で、この場合の基底状態は単純ではない。一軸異方性を仮定したイジング模型、あるいは異方性エネルギーのないハイゼンベルグ模型でもスピン量子数が大きい場合には、系は古典的であり、隣同士のスピンの反平行に並んだNéel状態が基底状態となる。この場合、低エネルギー励起はスピン波で表され、その分散関係は図1.4aに示す様にスピン波の波数を k として、 $E(k) = 2S|J|\sin k|$ であり、 π の周期を持つ。これは、反平行に並んだスピンを一定間隔で紐に固定しておき、その紐をねじることを考えると理解しやすい。ねじられることでスピンの配列が乱れて系のエネルギーは上昇するが、ねじりの波長が長いときにはエネルギーの上昇は小さく、

基底状態と励起状態の間にエネルギーギャップはない。さらに格子点間隔の二倍で一回転するまでねじったところ（つまり $k=\pi$ ）でスピン配列は基底状態に戻り、エネルギーは最低になる。しかし、ハイゼンベルグ模型でスピン量子数が小さい（例えば $S=1/2$ ）場合には量子ゆらぎの効果が大きくなり、基底状態はNeel状態を完全に壊した、スピンがバラバラに向いた状態となる[1-16]。この場合については完全には理解されていないのだが、中性子非弾性散乱の実験による励起状態の研究などから、 $S=1/2$ の基底状態は一重項状態であり、第一励起スペクトルは $E(k) = \frac{\pi}{2} |J| |\sin k|$ で、エネルギーギャップはなく、その上に $E(k) = \pi |J| \left| \sin \frac{k}{2} \right|$ を上限とした連続した励起エネルギー状態を持っていることが解っている[1-17-19]。これを図1.4bに示す。こうした励起スペクトルを持つ基底状態として考えられているのがResonating Valence Bond (RVB)状態[1-20]である。これはスピン二つが反平行になった一重項で格子点を埋め尽くす（ただし、一重項を作るスピンどうしが隣り合っている必要はない）時に起こり得る色々な埋め方が共鳴している、という物で、スピン励起としては一重項→三重項なのだが、無限に長い一重項の存在を考慮すると、その励起エネルギーはほとんどゼロなので、基底状態と励起状態の間にエネルギーギャップは生じないことになる。

同じ $S=1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性体でも、 J の値に一つおきに大小がある場合（交代ハイゼンベルグ反強磁性体、Alternating Heisenberg antiferromagnet）には様相は違ってくる。この場合には J の絶対値が大きい方の隣り合った二つのスピンの一重項を作るため、低いエネルギー励起を持つ、離れた一重項が存在しなくなり、図1.3cに示す様に、スピンの励起スペクトルにはスピンギャップと呼ばれるエネルギーギャップが生じる[1-21]。こうした状態はcatena-haxanedionebis(thiosemicarbazato)copper(II)(Cu-HTS)やcatena-octanedionebis(thiosemicarbazato)copper(II)(Cu-OTS)[1-22]、 $\text{CuCl}_2(\gamma\text{-picoline})$ [1-23]においては室温から、 $\text{tetrathiafulvalene-MS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ ($M=\text{Cu}, \text{Au}$: $\text{TTF-MS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$)[1-24]やmethyl-ethyl-morpholinium-(tetracyanoquinodimethane) $_2$ (MEM-(TCNQ) $_2$)[1-25]、 CuGeO_3 等のスピンパイエルス物質においては転移点以下で実現している。スピンパイエルス転移とは、転移点以下の温度でスピン系と格子系の相互作用によって格子の二量体化(Dimerization)が起こる現象で、空間的に近づいた二つのスピンの一重項を形成する。

もう一つスピンギャップが存在するのが、整数スピンを持つ一次元ハイゼン

ベルグ反強磁性体である[1-26]。このスピングャップは1983年Haldaneによってその存在が予言されたためハルデンギャップと呼ばれている。Affleckによれば、例えば $S=1$ の場合には、フロントカップリングで $S=1$ を作っている二つの $S=1/2$ のスピンの、それぞれ隣の格子点にいるスピンと一重項を作る[1-27]。この一重項はResonatingではないので、Valence Bond Solid (VBS) と呼ばれている。この場合にも最低エネルギーの励起はVBSを一つ壊すことに相当するため、スピングャップが生じる。ハルデンギャップの存在が実験的に確かめられたのは1986年のことで、 $S=1$ の Ni^{2+} が一次元的にならんだ構造を持つ $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ (Nickel Ethylenediamine Nitrite Perchlorate, NENP) においてであった。その後 Y_2BaNiO_5 等、無機物にも多くのハルデン物質が見つかり、精力的に研究されている。

また、スピン $1/2$ の一次元系で、最近接、第二近接の相互作用が共に反強磁性である時にもスピングャップが現われる事が理論的にわかっているが、現実の物質でこうした条件を満たすものはみつかっていない。

1. 4 高温超伝導とスピングャップ

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ などの一部のアンダードープの銅酸化物超伝導体において、NMR や中性子回折の実験から、 T_c よりも高温でスピングャップ的な振る舞いが観測されており、超伝導発現機構との関係が議論の的となっている。後に述べる核磁気緩和 (NMR) の縦緩和時間 (T_1) と電子スピン系の動的帯磁率には、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n k_B T}{\mu_B^2} \sum_{\mathbf{q}} |A_{\mathbf{q}}|^2 \lim_{\omega_0 \rightarrow 0} \frac{\text{Im} \chi(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0}$$

という関係式がある[1-28]。通常の金属においては、スピン帯磁率は伝導電子のフェルミ面近傍における熱的揺らぎによるパウリ常磁性であり、 $1/T_1$ が温度に比例する、すなわち $T_1 T$ が温度に依存しないコリンハの関係が成り立っている。ところがアンダードープ領域にある幾つかの銅酸化物超伝導体では T_c よりもかなり高温からこのコリンハ則が破れ、温度の減少と共に緩和率 $1/(T_1 T)$ が減少していく現象が観測されている[1-29]。これは伝導電子系のスピンの励起が減少して、核スピンへの影響が少なくなったために $1/T_1$ が小さくなった、すなわち電子スピンの励起スペクトルにエネルギーギャップが生じてスピンの励起が起こりにくくなっている、と考えるのが自然である。さらに、電子のスピン相関関数を直接観測できる中性子非弾性散乱で

もこうしたエネルギーギャップ（スピニングャップ）が観測されている[1-30]。BCS超伝導体においても一重項のクーパー対が形成されており、超伝導状態でスピンの励起にギャップがあるのは自然なことであるが、 T_c よりも高温からこうしたギャップが形成されるのは銅酸化物系に特有の現象であり、このスピニングャップとクーパー対の形成を理論的に結び付けようとする様々な試みがなされている。福山らの拡張 t - J モデルを用いた平均場近似での数値計算によれば、銅酸化物系の電子状態相図は図1.5のようになる[1-31]。アンダードープ領域において、 T_D 以下でRVB状態が起こり、スピンの自由度と電荷の自由度が分離する。ここで、スピンの自由度を持つ粒子をスピノン、電荷の自由度を持つ粒子をホロンとよぶ。ついで T_{RVB} でスピノンがボーズ凝縮を起こし、超流動状態になる。このときの超流動ギャップがスピニングャップだというわけである。さらに T_B でホロンがボーズ凝縮することで、超伝導状態が生じる。このモデルは、スピンと電荷の分離という新しい物理を含んでおり、BCS理論とは全く異なっている。

1. 5 スピン1/2梯子格子とスピニングャップ

1991年、Dagottoらはスピン1/2の梯子型格子の基底状態を t - J モデルを用いて理論的に調べ、これがスピニングャップを持ち、少しキャリアをドープすると超伝導、またはCDW状態が基底状態になるであろうと結論づけた[1-32,33]。 t - J モデルとは、銅酸化物超伝導体の研究から生まれたモデルで、 CuO_2 面の伝導バンドを形成するCuの3dバンドとOの2pバンドのうち、Cuサイトのみを考え、さらに同一サイトの二重占有を禁止するもので、パラメーターは移動積分 t とスピン相互作用 J の二つだけである。

図1.6に示すように、移動積分が t 、スピン相互作用が J の一次元反強磁性鎖二本を平行に並べ、鎖間のカップリングが t' と J' であるとする。この二本鎖の事を梯子格子(Ladder lattice)、鎖を梯子の足(leg)、鎖間の結合を横木(rung)と呼ぶことにする。足の方向を x 軸に、横木を y 軸にとると、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\hat{x}} + J' \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\hat{y}}$$

となる。 $J' > J$ の場合、交代ハイゼンベルグ系の時と同じように相互作用の強い横木方向にスピン一重項ができ、系はスピニングャップを持つ。ここに二つのホールをい

れると、二つが離れたサイトにいて二組の一重項を壊すよりも、同一の横木の両端にならんだほうがエネルギー的に得をする。このため、ホールを増やしていくと横木方向にホールの組ができ、これが動くことが出来ればクーパ対になり、超伝導が起こる。彼らはさらにLanczos法によるクラスター計算を行い、その外挿から、 $J'/J > 0.4$ 程度ならばスピギャップが存在するだろうとしている。 $J' = J$ ならばギャップのサイズは $J/2$ 程度である。なお、 $J' < 0$ で鎖間の相互作用が強磁性的である場合には、各横木にスピン1が出来、それが足の方向に並ぶことになるので、系はハルデン物質である。

Dagottoがスピン1/2梯子格子のモデル物質としてあげたのは $(VO)_2P_2O_7$ [1-34]である。この物質は帯磁率の振る舞いからスピギャップの存在が指摘されていたが、11.3meV (131K)、7.9meV (92K) の J を持つ交代ハイゼンベルグ系として取り扱われてきたものである。 $(VO)_2P_2O_7$ のV-O格子を図1.7に示すが、ここでは磁性を担うスピン1/2の V^{4+} を中心とした VO_6 のオクタヘドロンが二つ稜共有でつながり、それがc軸方向に頂点共有で連なって梯子格子を形成している。このため梯子の足をつなぐ横木は 90° 近くまで曲がった二本のV-O-V結合である。

1993年ETHのT.M.Riceらは $SrCu_2O_3$ においてこのスピン1/2梯子格子が実現していることを指摘した[1-35,36]。これは一連の高圧相 $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ ($n=3, 5, 7, \dots$)の $n=3$ のものに相当し、 n の値が大きい相は三本、四本足の梯子格子を持つ。こちらでは梯子は直線的なCu-O-Cu結合からなっており、問題となるのは梯子間の相互作用の効果だけであるが、それも考慮に入れた上で、彼らは、梯子の足が偶数本ならばスピギャップをもち、奇数本の場合はギャップレスであると結論づけている[1-37]。両者の違いは、梯子の足が偶数ならば一重項でその横木を埋め尽くすことが出来るが、奇数本の場合にはスピン1/2が余ってしまう事によると、定性的には理解できる。

この結果はWhiteらのDMRG(density matrix renormalization group)法による基底状態の数値計算[1-33]でもサポートされている。この方法は t - J モデルにおける様々な仮定を排除しており、より信頼性が高い。ここでも二本足梯子の基底状態はshort-range RVB、三本足の場合はlong-range RVBが存在するためギャップレスだという結果が得られている。さらに、ETHのTroyerらはQTM(quantum transfer matrix)法を用いて二本足梯子の励起状態について数値計算を行い、帯磁率、比熱、相関距離、そしてNMRのスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を求めている[1-38]。

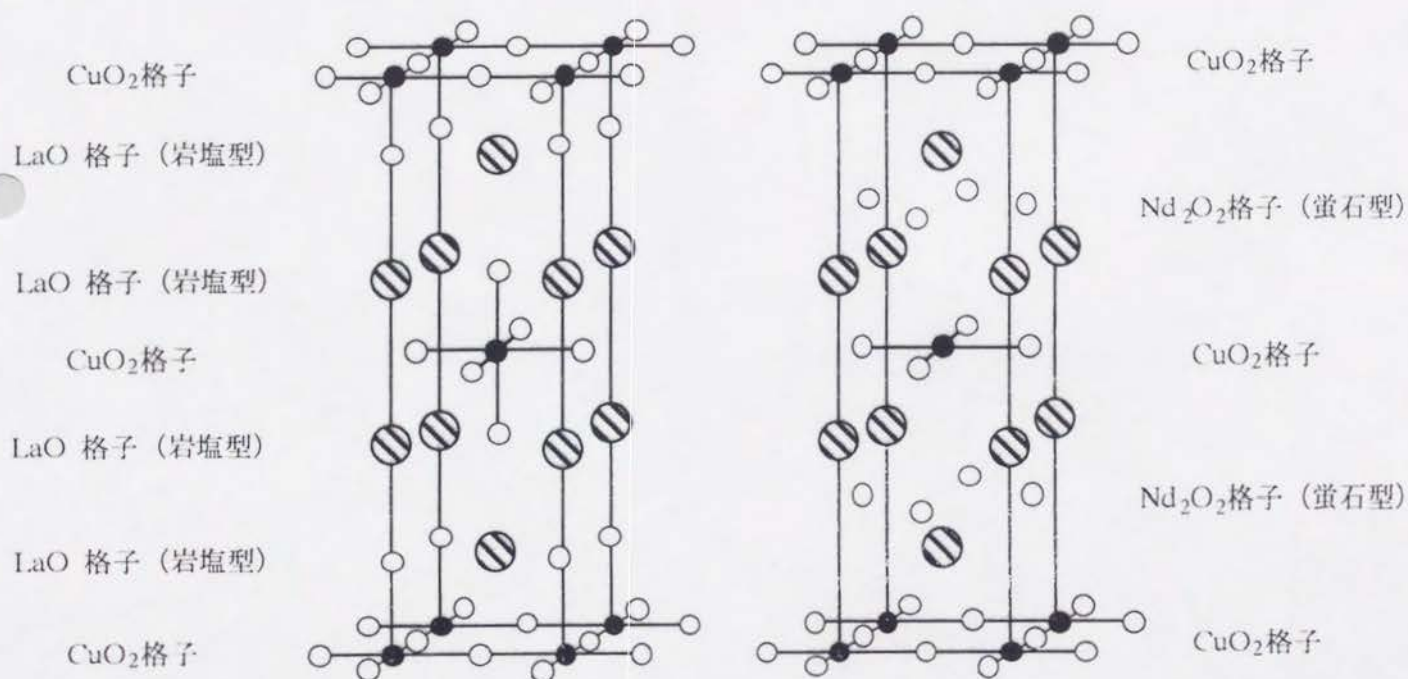


図1.1
 La_2CuO_4 と Nd_2CuO_4 の結晶構造

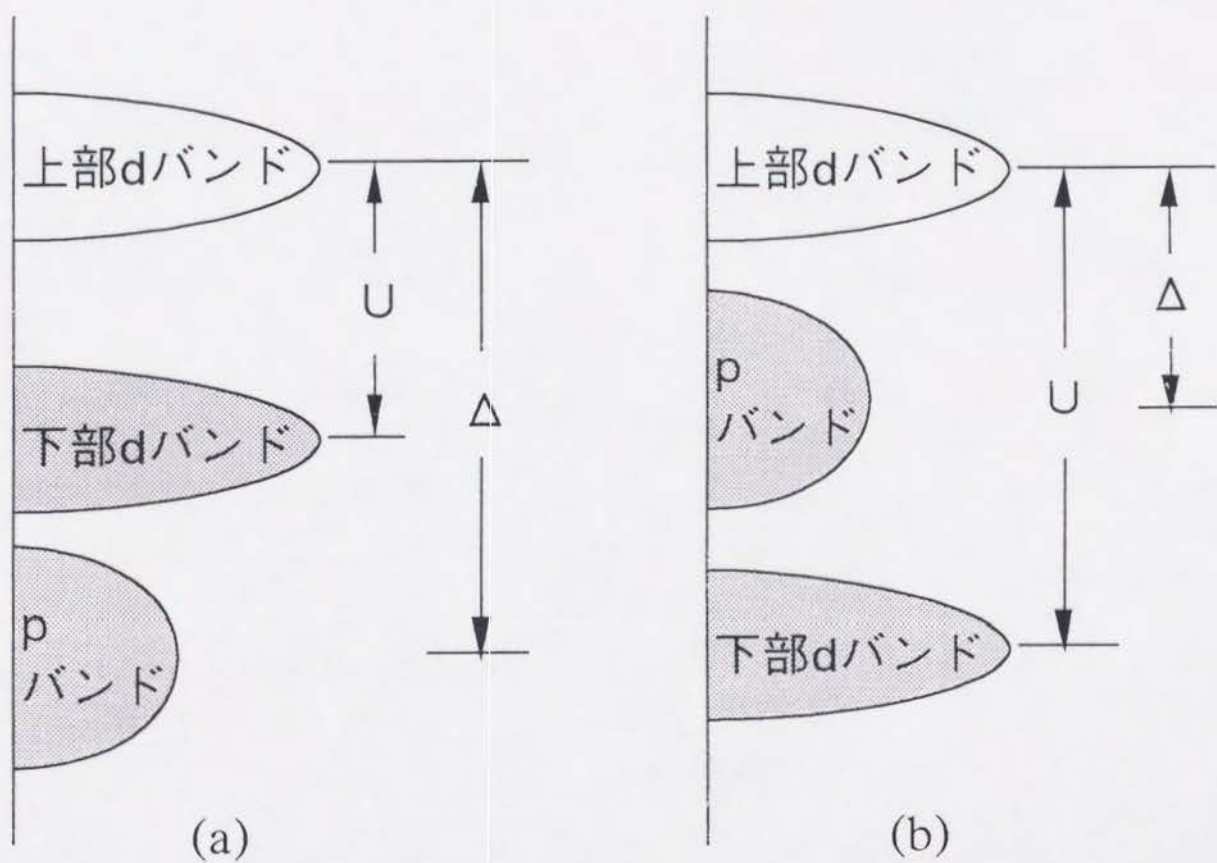


図1.2
モット型絶縁体 (a) と電荷移動型絶縁体 (b) のバンド構造

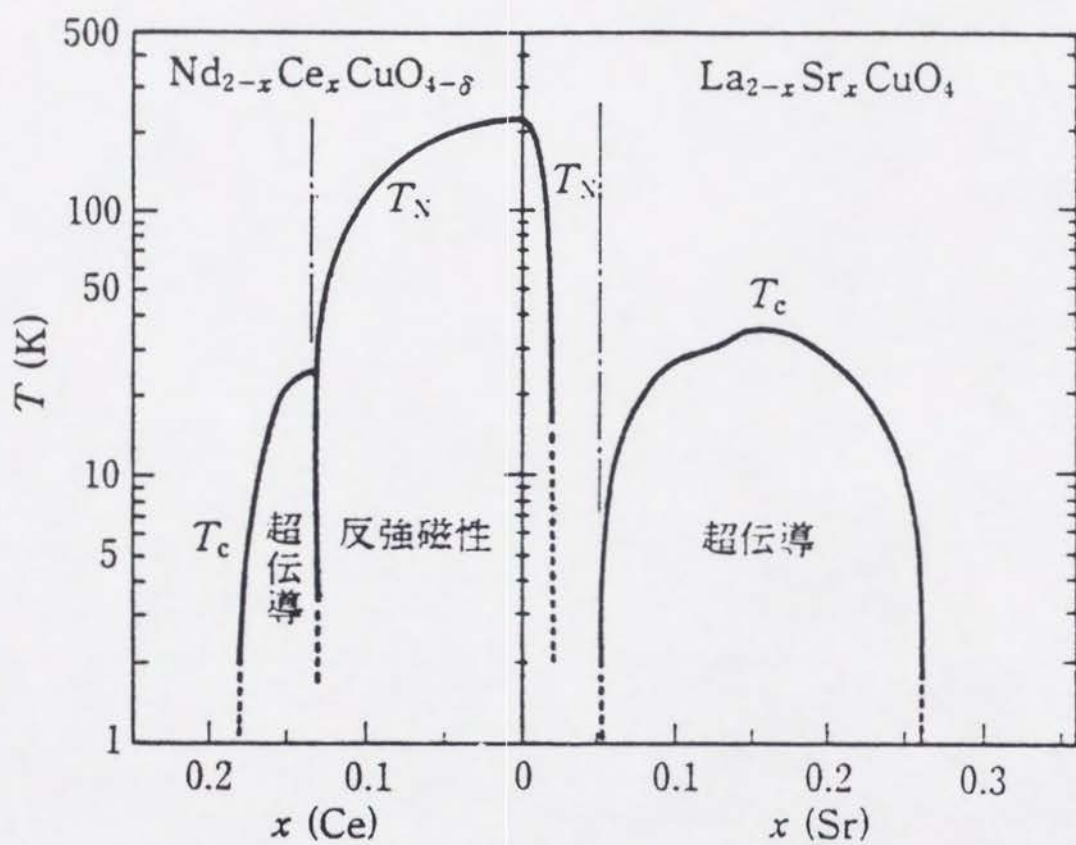
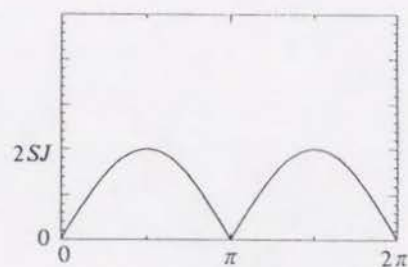


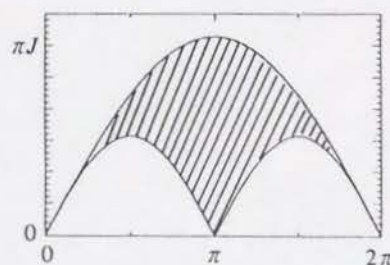
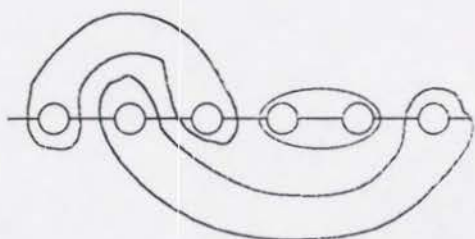
図1.3
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ および $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の電子相図
 (参考文献1-13)

1D Antiferromagnets

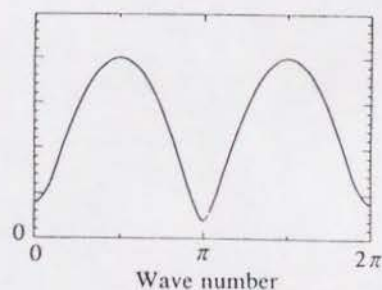
Classical
(Néel State)



$S = 1/2$
(RVB)



$S = 1/2$ Alternating
(Dimerize)



$S = 1$
(Haldane; VBS)



図1.4
一次元ハイゼンベルグ反強磁性体の基底状態
と励起エネルギーの分散関係

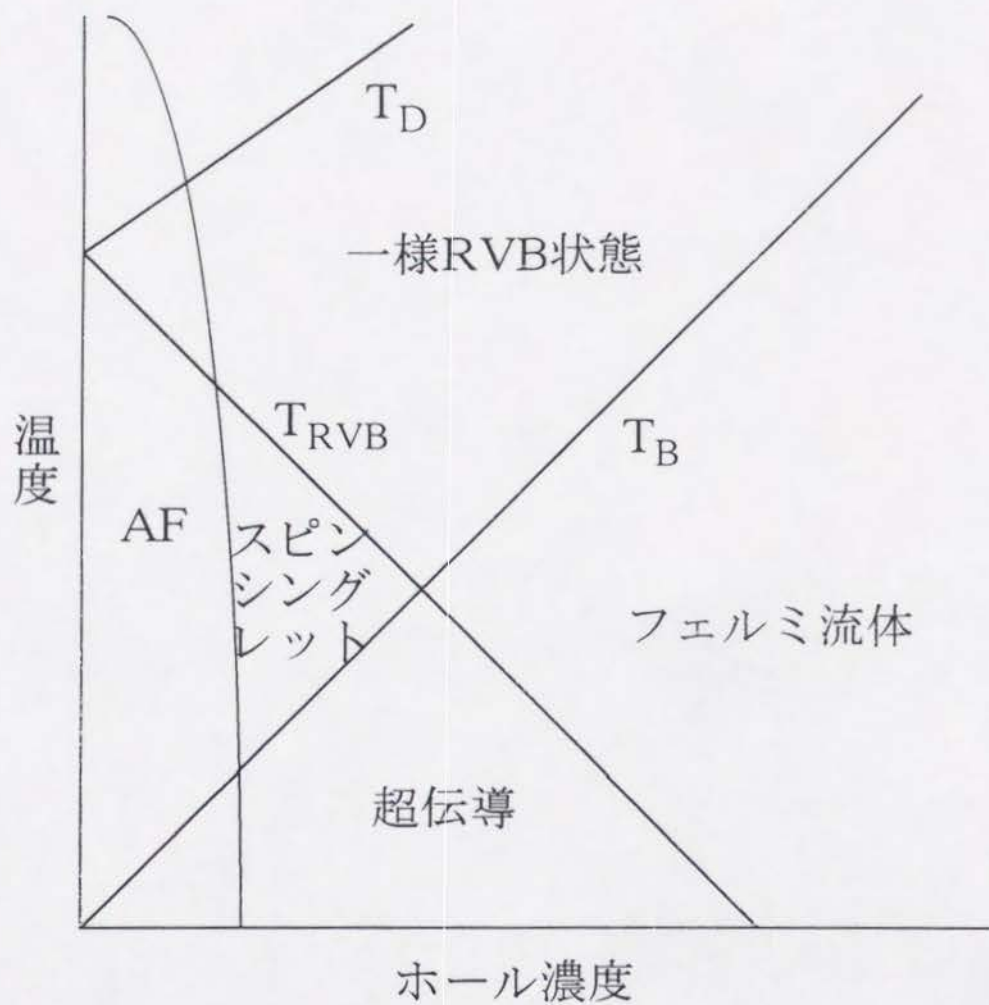
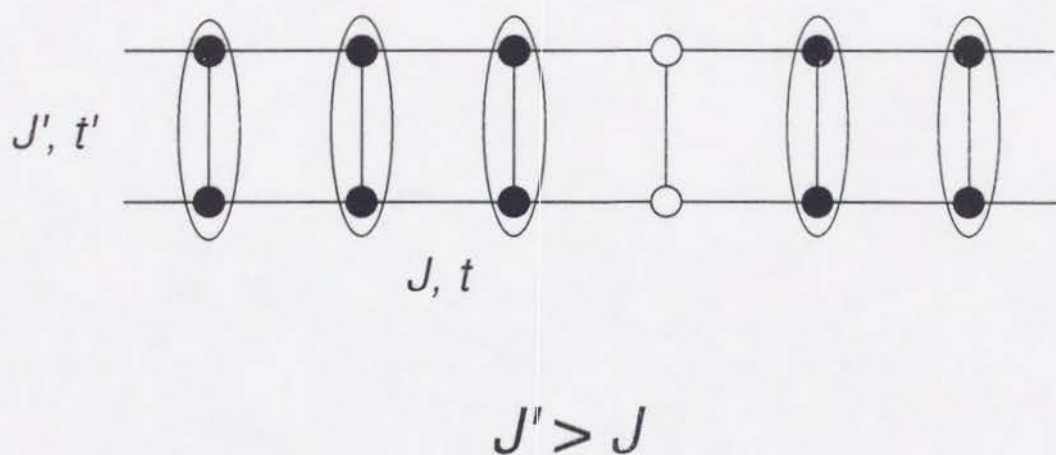


図1.5
福山らによる銅酸化物系の相図



黒丸上にスピン1/2が局在
縦の二つが一組でスピン一重項状態を作る

図1.6
S=1/2 ハイゼンベルグ反強磁性梯子格子

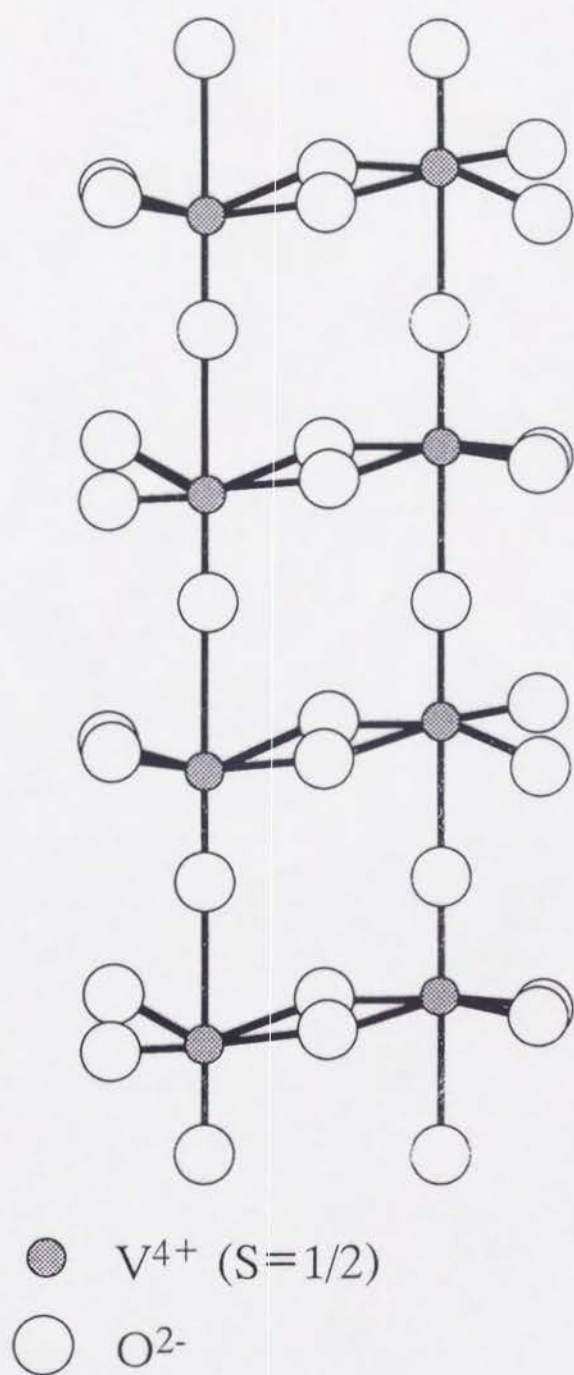


図1.7
 $(VO)_2P_2O_7$ のV-O梯子格子

第2章 実験

2. 1 高压実験の歴史と高压発生装置

高压発生法は動的圧縮と静的圧縮に、さらに静的圧縮は流体圧縮と固体圧縮に大別できる。動的圧縮とは爆薬やガス銃を用いて瞬間的に100GPaにおよぶ超高压を発生する方法である。流体圧縮では圧力媒体に気体や液体を用いるのだが、高压下ではそれらが固化してしまうため、特別な場合を除いて圧力の上限は精々1GPa程度であり、技術的に重要なのは材質の耐圧性と言うよりは圧力媒体の封止技術である。この方法は染料やアンモニアの合成、エチレンの重合など有機化学工業的に非常に有用である上、無機化学においてもこの圧力領域で Cr^{4+} 、 Fe^{4+} 、 Co^{4+} 、 Ni^{3+} のような通常得られない高い価数にある遷移金属イオンを含むたくさんの化合物が合成されている。銅酸化物超伝導体においては酸素量が超伝導性を大きく左右するため、熱間静水圧合成(HIP)などの気体圧を用いた実験が盛んに行われ、多くの成果を上げている。

固体圧縮装置では油圧ポンプで圧力発生部分を駆動するのだが、求められる圧力領域、試料部分の体積、試料部の設計の自由度によって様々な装置が使い分けられている[2-1,2]。以下に代表的な装置の特長を列挙する。

1. ピストンシリンダー型

固体圧縮に使われる装置のうち、最も単純で基本的なのがピストンシリンダー型である。この装置は図2.1aの様に二つのピストンとシリンダーからなるが、構造上シリンダーにかかる負担が大きく、超硬材料である炭化タングステン(WC)を用いたものでも通常は4GPa程度の圧力しか発生できない。しかし、加圧とは別系統の油圧系でシリンダーを締め付けることでその圧力領域を広げることできる。圧力媒体としては、パイロフィライトかパイレックスガラスが用いられる。ピストンシリンダー型の特長としては、試料体積を大きく取れること、ピストンとシリンダー間の摩擦を小さくすることでポンプの油圧を損失なく試料に伝えることが出来ることがある。200ton程度の油圧装置でも、 0.1cm^3 の試料部に4GPaの圧力を発生することが可能である。

2. ベルト型

ピストンシリンダー型の欠点を改良し、より高い圧力の発生を可能にしたの

が図4.1bのベルト型装置である。この装置ではピストンとシリンダーは直接接触せず、その間の可縮性ガスケットの摩擦によって圧力を封じ込める。このため効率は犠牲になるものの、最大10GPa程度の高圧を比較的大きい試料部に発生することが可能である。ベルト型装置は物性の測定には向かないが、耐圧部分の破壊が生じにくく経済的であるため、ルーチン的な圧力発生を必要とするダイヤモンドや立方晶BNの工業的な生産にも広く応用されている。

3. ブリッジマンアンビル型

ブリッジマンアンビルは上下一対のアンビルから成る装置で、その間にアンビル先端径の数分の1から1/10程度の厚さの圧媒体を挟んで使用する。図2.1cに示すこの単純な装置ではアンビル先端部に緩やかな傾斜で面取りがしてあり（本来は円筒にこうした面取りを施したものをアンビルと呼ぶ）、Bridgmanによって指摘された質量支持の原理によって、WCアンビルを用いて20GPa近い超高圧まで発生可能である。しかしながら試料体積が小さく、合成実験には向かない。アンビルとしてブリリアンカットの先端部を切り落とした単結晶ダイヤモンドを使用したダイヤモンドアンビル型装置では、100GPa以上という他の静的圧縮法では全く到達不可能な圧力を安定に発生することが出来る。また、大掛かりな油圧装置を必要とせず、ねじやてこ式のクランプで高圧を発生できることと、光学的に透明な特長を活かして、圧力下でのX線回折やメスbauer効果の測定などの実験も盛んに行われている。

4. マルチアンビル型

上記の装置が基本的に一軸加圧であるのに対し、試料部の形状を4面体、6面体といった多面体にし、加圧軸を増やしたのがマルチアンビル型装置である。ここでは通常アンビルの一辺よりも25%程辺長の長い圧力媒体を用い、そのはみでた部分がひれ状に変形して可縮性ガスケットの役割を果たす。マルチアンビル型では複数のアンビルを同調して駆動する必要があるが、初期の頃にはそれぞれに別の油圧ラムを用いていたため、最も可動部分のすくなくてすむ4面体のものが多かったが、その後バケット式、リンク式のように油圧が一系統ですむものが造られるようになり、現在は図2.2の様なバケット式の6面体アンビル型（Cubic Anvil型）の物が最もポピュラーである。6面体アンビル型の装置は圧力領域としてはベルト型と同程度で、試料体積の面ではやや不利であるが、等方的な圧力を得られる特長がある。また、互いに絶縁された6つのアンビルを通して電気端子を取り、電氣的測定をすることも容易であるし、アンビル間のトランケーションからX線を通し、回折実験を

行うことも可能である。さらにアンビル形状に図2.1dの様な工夫を凝らし、二段階で圧縮する装置では20GPaといった超高压を安定に発生することができる。この圧力領域での合成実験は、他の方法では不可能である。

2. 2 試料の合成方法

本研究では理研機器、トライエンジニアリング製の立方体アンビル型高压発生装置INFINITEを用いて試料の合成を行った。インバーターモーターで油の流量を調整できる700tonの油圧ポンプをプログラム調節計でコントロールし、自動的に増減圧をおこなう。アンビル先端は一辺が10mmの正方形である。ポンプの出力に対する試料部の圧力の較正は、Bi、Tl、Baの圧力誘起構造相転移に伴う電気抵抗の変化をモニターすることでおこなった。図2.3に4端子法用の高压セルと得られた圧力のグラフを示す。図2.4は、試料合成用の高压セルである。微粉末に粉砕した出発原料を金カプセルに封入し、グラファイトヒーター、Mo電極、Pt-PtRh熱電対と共に、パイロフィライトのセルに組み込む。原料となる常圧相の酸化物は、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 CuO を所定量秤量、混合、加圧成形して、大気中または酸素気流中で仮焼後、粉砕、成形、焼成を数回繰り返して得た。金カプセルとヒーターの間は六方晶窒化ホウ素 (Boron Nitride : BN) で絶縁した。金カプセルのサイズは直径3mmまたは4mm、高さ4mm、アンビルが一辺10mmであるのに対し、パイロフィライトブロックの一辺は12.5mmである。高压処理の際、試料と一緒に KClO_4 を封入すると、加熱時に KCl と 2O_2 に分解するので、高い酸化雰囲気を得られる。また、還元雰囲気が必要なときは、金カプセルを用いず、直接BNスリーブの中に試料を詰めると、周りの高温のグラファイトヒーターが還元材として働く。ヒーターの電流は上下のアンビルを介して流し、熱電対の起電力は横のアンビルを介してモニターした。加熱時にはアンビル自身が70℃程度になるため、試料部の正しい温度を求めるためには、その分の補正を行う必要がある。

2. 3 試料の相同定と構造評価

試料の相同定はCuK α 線 ($\lambda=1.5405$) による粉末X線回折 (Powder X-Ray Diffraction : XRD) で行った。酸素量の測定にはヨードメトリーを用いた。また、微細構造の評価は高分解能電子顕微鏡 (High-Resolution Electron Microscopy : HREM、JEM-2000EX) および粉末X線回折のリートベルト解析法で行った。リートベルト法は電子計算機によるシミュレーションの一種で、ピークのプロファイルをガウス関数とローレンツ関数の和として回折パターンを再現し、実際のパターンとの差を最小にするように格子定数、原子位置、選択配向などのパラメーターを精密化する。本研究ではMacintosh上で動作するRIETAN[2-3]を用いた。

2. 4 帯磁率の測定とSQUIDの原理

帯磁率は磁場に対する物質の応答の度合いを示すもので、時間と場所に依存しない静磁場に対しては

$$\chi = M/H$$

で与えられる。一方、磁場が時間と場所に依存し、 $H(\mathbf{r},t)$ で表わされる場合について、以下で考える[2-4]。

まず、磁場 $H(\mathbf{r},t)$ を

$$H(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int d\mathbf{q} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega H_{\mathbf{q},\omega} \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

とフーリエ変換する。それぞれの $H_{\mathbf{q},\omega}$ に対する磁化は線形応答の範囲では

$$\chi(\mathbf{q},\omega) H_{\mathbf{q},\omega} \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

となり、これらを重ね合わせると、動的な磁場に対する磁化は

$$M(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(4\pi)^4} \int d\mathbf{q} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \chi(\mathbf{q},\omega) H_{\mathbf{q},\omega} \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

で与えられる。この $\chi(\mathbf{q},\omega)$ を動的帯磁率とよぶ。これは一般に複素数であり、

$$\chi(\mathbf{q},\omega) = \chi'(\mathbf{q},\omega) + i\chi''(\mathbf{q},\omega)$$

と表わされる。もちろん $\mathbf{q} = 0$ 、 $\omega = 0$ での $\chi(\mathbf{q},\omega)$ は静帯磁率に対応する。

本研究では、静帯磁率の測定に超伝導量子干渉素子 (Superconducting Quantum Interference Device : SQUID) を用いた。SQUIDは超伝導体の性質を巧

みに用いた素子で、微弱な磁場の変化を感じ取ることができる[1-6]。超伝導円環の上下に図2.5に示す様にJosephson結合を作り、左右の電極から電流を流す。接合部では臨界電流密度が低くなるので、ある程度の電流で電圧が発生するであろう。円環中に磁場があると、磁場による誘導電流と外から流した電流が干渉し、接合部の左右でのクーパー対の位相差が変化する。位相差は磁場の強さによって振動するので、観測される電圧も同じ様に振動し、磁場が磁束量子の整数倍の時に極小、半整数倍の時に極大となる。この電圧の振動の様子から、磁束量子一本よりはるかに微弱な磁場の変化を検出することが出来る。本研究ではほとんどの測定にQantum Design社製のMPMS2を使用した。350K以上の測定および1T以上の測定には、同社のMPMSを使用した。

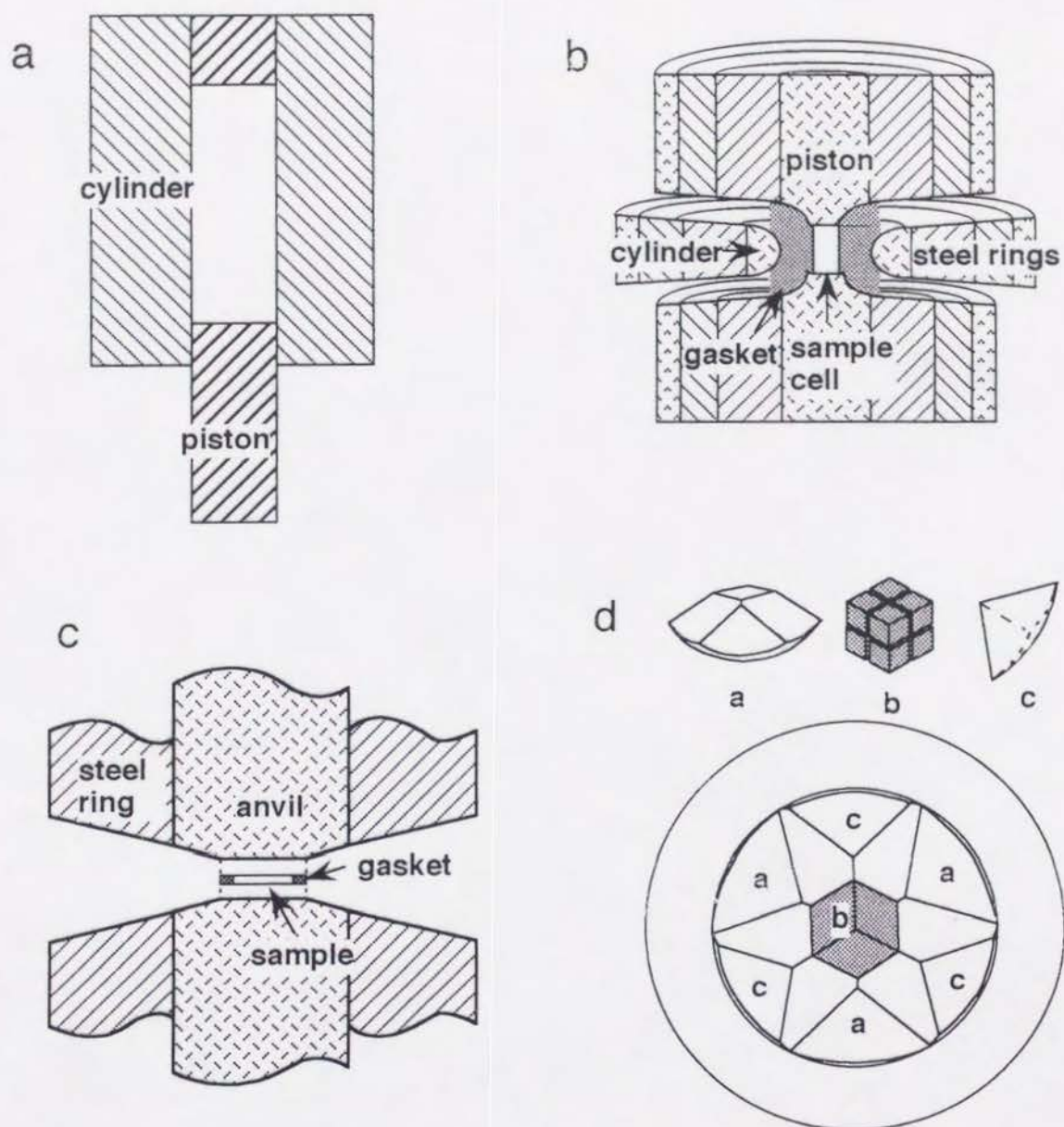


図2.1
 代表的な高圧発生装置
 a: ピストンシリンダー型
 b: ベルト型
 c: ブリッジマン型
 d: 分割球型

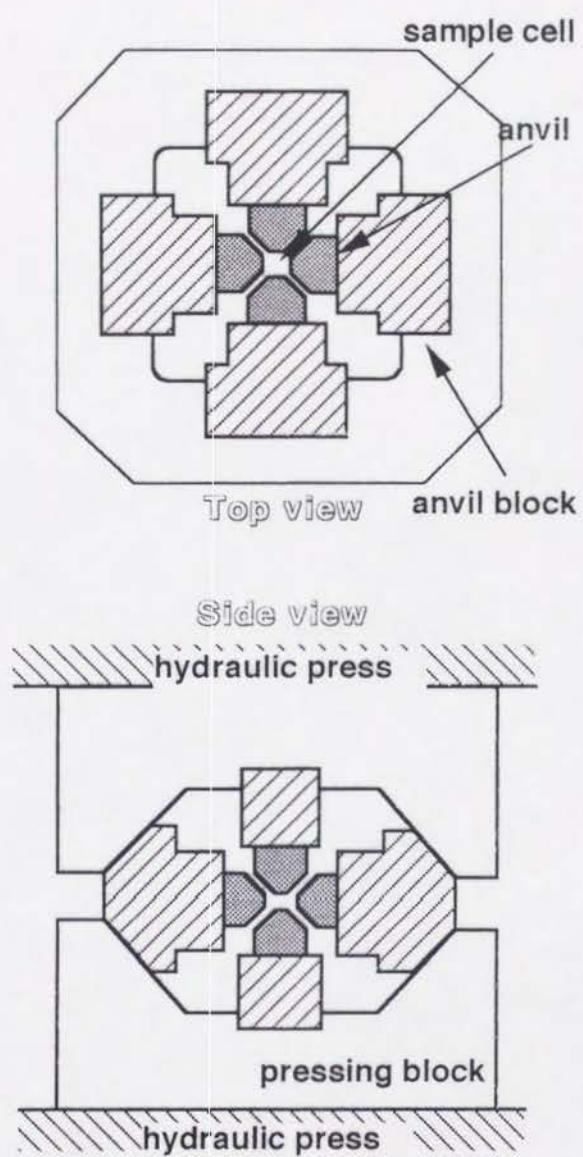
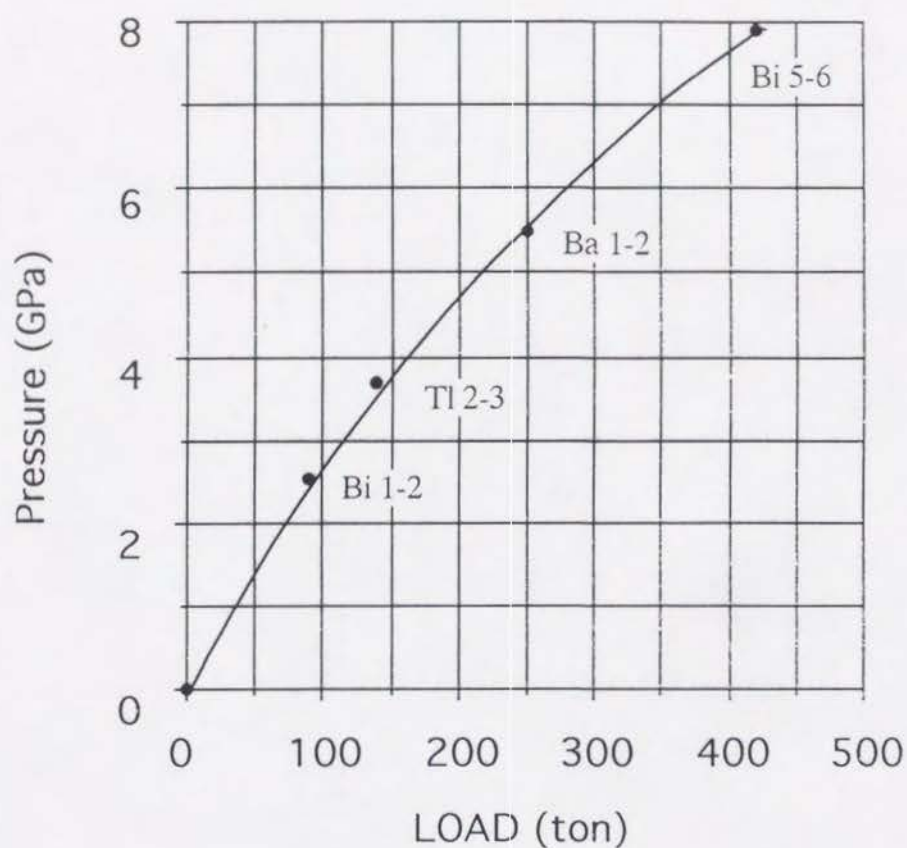
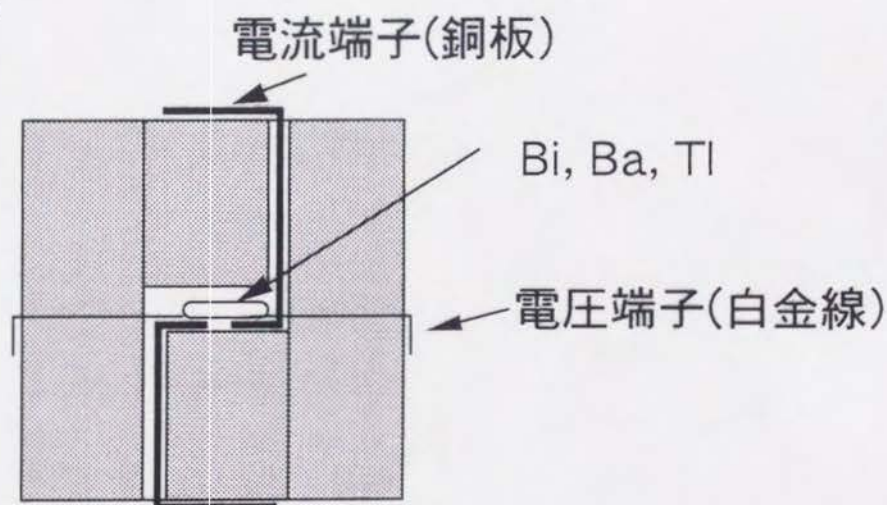


図2.2
バケット式Cubic Anvil型高圧発生装置

LOAD-PRESSURE



セル構成



電流50mAでの直流4端子法
でBi, Ba, Tlの抵抗を測定
(各端子はアンビルに接触)

図2.3
高圧発生装置INFINITEの出力ー発生圧力曲線と
電気抵抗測定用高圧セル

High-Pressure Cell

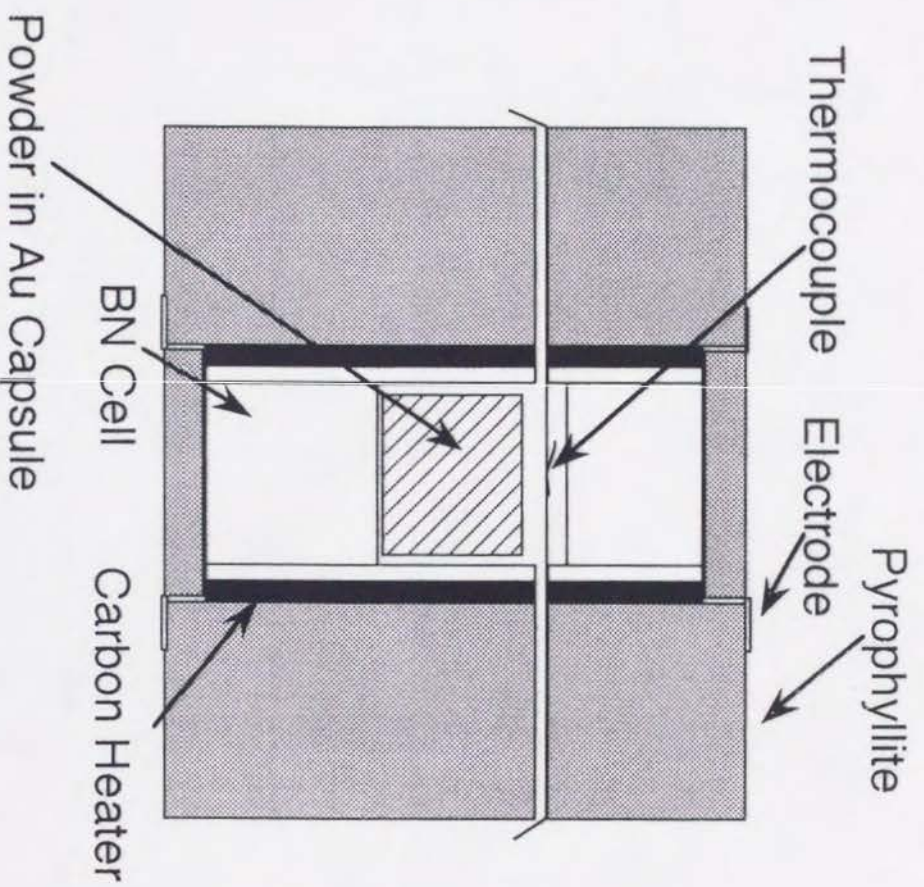


図2.4
試料合成用高压セル

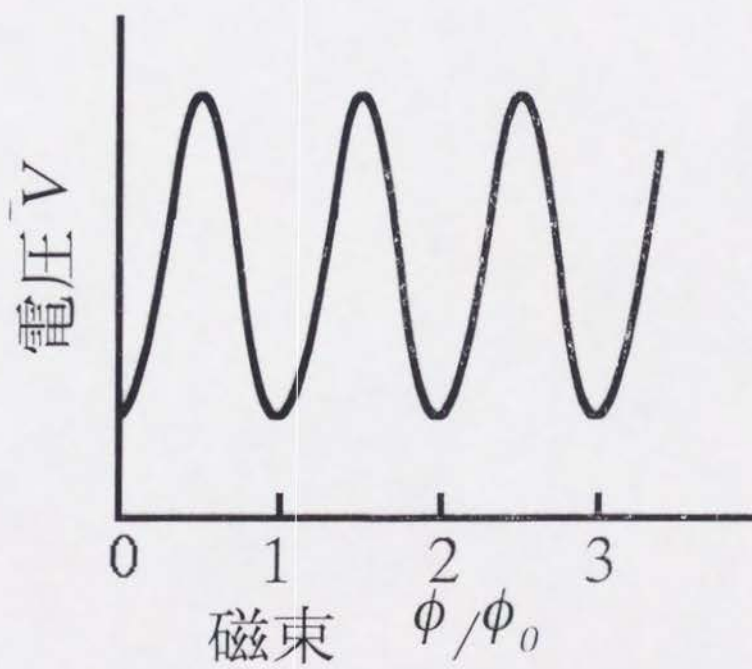
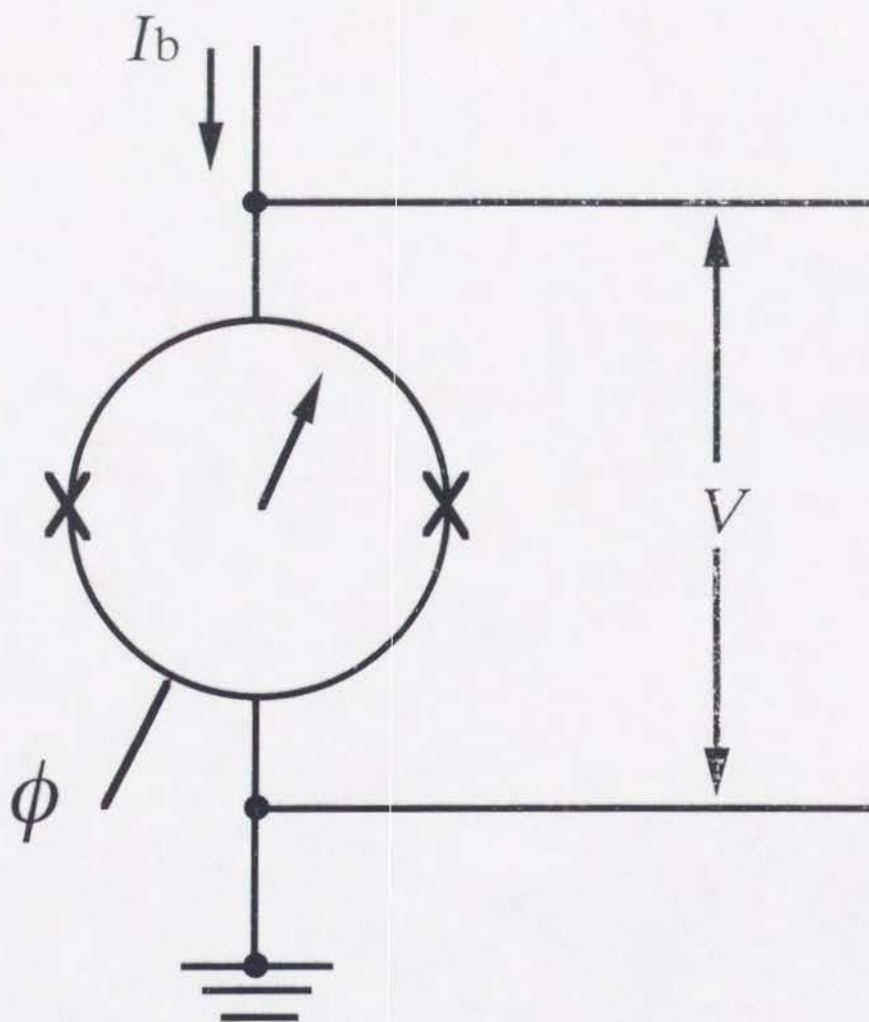


図2.5
SQUIDの模式図と磁束に対する電圧変化

第3章 無限層超伝導体の高压合成

3. 1 はじめに

高温超伝導の舞台である2次元 CuO_2 格子を持つ最も簡単な構造は、 ACuO_2 (A: アルカリ土類) の通称無限枚層状構造(infinite-layer structure: 以下無限層構造)である。図3.1に示すこの構造は、2次元 CuO_2 格子と、アルカリ土類のみからなる2次元格子が、 c 軸に沿って互いに積み重なってできている。Siegristらは1988年に、 $\text{Ca}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_2$ という組成でこの構造を実現した[3-1]。一方、山根らは、この構造の単相組成が酸素0.1MPa中で $\text{Ca}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{CuO}_2$ に変化することを示した[3-2]。いずれにせよ、常圧下ではこの構造は $\text{A}=\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}$ 付近の、ごく限られた組成領域で、しかも融点に近い温度でしか合成できない。アルカリ土類の平均半径が大きい組成領域では、 ACuO_2 は、図3.2aの CuO 二重鎖で特徴づけられる構造[3-3]をとるのである。また、 Sr-Cu-O 系にはこのほかに Sr_2CuO_3 [3-3]、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [3-4]が常圧下で存在することが知られている。図3.2b、cにこれらの構造を示す。

無限層構造は parent structure of the layered high-temperature superconductors という別名を持ち、また、中性子線回折の結果[3-5]から $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ と同じような3次元の反強磁性秩序があることが報告されていることもあって、発見以来様々な方法でキャリアドーピングが試みられてきたが、そのすべては失敗に終わっていた。

1989年、高野らは、6GPaの高压下で合成することで、無限層構造の単相領域をAイオンサイズの大きいほうへ $\text{A}=\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}$ にまで広げた[3-6]。図3.3に、その格子定数をAイオンの半径に対してプロットしてある。 c 軸の伸びが大きいのに対し、 a 軸はあまり組成に依存しない。これは、 CuO_2 面では共有結合性が高く、結合距離が変化しにくいのに対し、面間はイオン結合的で、比較的伸び縮みしやすいことによると思われる。この格子定数をもとに SrCuO_2 の密度を計算してみると、高压相の無限層構造は常圧相より8%密であることがわかる。せまい CuO_2 格子間に大きいAイオンを挟み込むことは、系の占める体積を節約することになるのである。この章では、常圧下では不可能であった無限層構造の超伝導化を目標とし、高压合成実験を行った経緯をまとめる。

3. 2 実験と結果

当初の方針として、無限層構造を超伝導体にするには、単相領域の限界に近い $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CuO}_2$ の、引き伸ばされた CuO_2 格子への電子キャリアー注入が一番容易であると考え、手始めに Ba^{2+} を一部 Ce^{4+} で置換することを試みた。

試料は、 $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CuO}_2$ 、 $\text{Ba}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.8}\text{CuO}_2$ 、 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.8}\text{CuO}_2$ の3種類の組成を持つ出発原料を6GPaで高压処理を施して用意した。温度は、 SrCuO_2 の無限層構造が800℃で安定なのに対し、1000℃に設定した。出発原料は硝酸塩の熱分解で合成した。この方法だと反応性の高い微粉末が得られるのだが、工程が複雑な分、組成の信頼性は低くなる。

得られた試料の帯磁率をSQUIDで測定したところ、3つの試料すべてに60Kと90Kという高い T_c の超伝導が観測された。キャリアーを持つはずがないと思われた $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CuO}_2$ さえが超伝導性を示したのである。そして、ICP発光分析の結果、 $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CuO}_2$ の試料中には Bi^{3+} 、 Tl^{3+} 、そして La^{3+} 等の希土類元素が存在しないことも確認された。つまり、3価や4価のイオンを含まない、全く新しい超伝導体が見つかったのである。しかし、実際得られる試料はいくつかの相の混合物であり、超伝導相を特定することは出来なかった。次に、パラメーターを少しでもへらすため、Sr-Cu-O系で同様の実験を行った。

まず、Sr-Cu-O系に超伝導体が存在することを確認するため、 SrCuO_2 の出発原料を800℃～1100℃の温度範囲で高压処理を行なった。組成を厳密にするため、出発原料は固相反応法で用意した。無限層構造が安定な800℃で処理した試料は超伝導性を示さないが、やや高温の850℃～950℃で処理した試料に小さいながらも反磁性が現われた。これらの試料をXRDで調べたところ、無限層構造が一部分解して、同定できないピークが姿を現わしていた。これらは5章以降で扱う $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ のものであり、無限層構造に近い構造を持っている。更に温度を上げ、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ が安定に生成するようになると、超伝導性は消失してしまった。また、出発組成をCu過剰にし、 KClO_4 を用いて酸化雰囲気を作ることによって超伝導体積分率は増加した。この場合には $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の他に $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ が生成した。

Sr-Cu-O系の研究から、超伝導相が無限層構造に近い構造を持つと予測されたので、次に、Srを一部Caで置換してAイオン半径を小さくし、母構造を安定化することで超伝導相を単離しようと試みた。また、 SrCuO_2 が不安定になり、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$

が安定になる境界の条件下で合成された試料において超伝導性が観測されたため、組成は両者の中間である $A_{1-x}CuO_y$ とした。

空气中900℃で仮焼後950℃で本焼成した $Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$ とCuOを $(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.9}CuO_{1.9}$ の組成を持つように混合し、 $KClO_4$ を底に敷いた金カプセル中に封入して、6GPa950℃の条件下で30分処理した。得られた試料をXRDで相同定したところ、 $KClO_4$ に接していた部分では $A_{14}Cu_{24}O_{41}$ の生成が認められたが、離れた部分は図3.4に示すようにほとんど無限層単相であった。この試料の10Oeの磁場中冷却で測定した帯磁率の温度変化を図3.5aに示す。110K以下で反磁性が現われ、その値は5Kでは $1.2 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ に達している。これは超伝導体積分率にして約10%であるが、SEM観察の結果試料の粒径は1 μm 程度であったので、十分に大きいといえる。また、図3.5bに示す様に、電気抵抗も温度の下降に従って金属的に減少し、110Kから急激な減少に転じている。これらのことから、無限層構造を持った $T_c=110\text{K}$ の超伝導体の存在が明らかになった。しかし、帯磁率のデータから分かるように転移は110Kと75Kの二段階で起こっており、試料の不均一性を示唆している。また、超伝導相ではアルカリ土類が一部欠損していると思われるものの、試料中にCuOが混在するため、組成を断定するには至っていない。このため、原料である常圧相を酸素気流中で焼成して品質の向上を図り、さらに合成時の雰囲気を次の3通りに調整して、詳細な実験を行った。

- 1) 原料粉を金カプセルに封入し、不活性な閉鎖系とする。
- 2) 原料と共に $KClO_4$ を封入し、酸化雰囲気を作る。 $KClO_4$ はカプセルの上下に5mgずつ充填し、試料との間は金箔で仕切る。これはカプセル中の酸素圧を均一にし、 $A_{14}Cu_{24}O_{41}$ の生成を抑えるためである。
- 3) 金カプセルを用いず、原料粉を直接BNセルにいれる。こうすると、周りの加熱したグラファイトヒーターのために強力な還元雰囲気が得られる。

まず、無限層相がもちうるアルカリ土類欠損の量を特定するため、アルカリ土類と銅の比を変えた試料を幾つか合成した。試料を均一にするため、原料はあらかじめ目的組成のものを常圧下で焼成して得た $ACuO_2$ と $A_{14}Cu_{24}O_{41}$ の混合物とした。また、酸化剤などとの反応を防ぐため、不活性な雰囲気下、6GPa、950℃で合成した。 $(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{1-x}CuO_{2.6}$ として、アルカリ土類欠損の量 x を0、0.05、0.06と変えた試料のXRDパターンを図3.6に示す。 x の値を増やしていくと、格子定数は一定のままで、特に(00 l)のピークがブロードになってゆき、 x が0.05を超えるとCuOのピークが現

われる。この実験から、無限層 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CuO}_2$ は5%程度のアルカリ土類欠損を持ちうるということが分かった。

つぎに、Cuの価数を変化させて超伝導性を引き出すため、酸化、還元雰囲気下での合成をおこなった。原料中に $\text{A}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ があると酸化雰囲気下で高压処理した後も試料中に残ってしまうため、ここでは ACuO_2 と CuO を機械的に混合して出発原料とした。図3.7は6GPa、950℃の酸化雰囲気下で合成した $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_{2.6}$ のXRDパターンである。まだ若干の $\text{A}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ があるが、ほぼ無限層単相であることがわかる。この試料の磁場中冷却で測定した帯磁率の温度変化を図3.8に示す。110Kから超伝導に伴う反磁性が観測されている。75Kでの転移は消失した。反磁性の大きさはやはりやや小さいが、1Oeと10Oeの場合で大きな差があり、粒径が小さく磁場の進入の効果が無視できないためだと思われる。さらに、図3.8に示すように還元雰囲気下で合成した試料も、値は小さいものの、40K以下で反磁性を示した。

3. 3 考察

以上の結果から、無限層構造を持つ $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_{2.6}$ が合成時の雰囲気によって110K、40Kの T_c を持つ超伝導体となる事が明らかになった。酸化、還元という合成時の雰囲気の違いからこれらは p 型、 n 型のキャリアを持つと予想される。さらに、本研究とほとんど時を同じくして、3GPa、強い還元雰囲気下で合成すると、Srサイトを一部希土類で置換した無限層相 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) が43Kの T_c を持つ超伝導体になるという報告がなされている[3-7,8]。ここでは代表的な銅酸化物超伝導体である214系との比較を通して無限層超伝導体について結晶学的な立場から議論する。

図1.1aの La_2CuO_4 では、負電荷を帯びた 2DCuO_2 格子が、正電荷を帯びた岩塩型の 2DLaO 格子2層とクーロン引力によって交互に積み重なっている。Shannonのイオン半径[3.9]を用いてこの構造のトレランスファクターを計算してみると、 CuO_2 格子は本来上下の LaO 格子よりも単位面積が大きく、結晶中では小さい LaO 格子に引っ張られ、無理に縮められていることがわかる。ここで La^{3+} を一部 Ba^{2+} 又は Sr^{2+} で置換すると、 Cu-O 結合の反結合性軌道から電子が取り除かれて Cu-O 結合距離が縮み、格子の整合性がよくなる。これがホールドーピングであり、この際に CuO_2 面に供

給されたホールが超伝導のキャリアーとなる。Laをサイズの小さいNdで置き換えると、岩塩型ではCuO₂面による引っ張り張力にたえられなくなり、Nd₂O₃格子は螢石型構造をとるようになる。この図1.1bに示すNd₂CuO₄構造では、CuO₂格子は逆に引き伸ばされており、Nd³⁺をCe⁴⁺で置換してCuO₂面に電子をドーピングすることでCu-O結合距離が伸び、格子の整合性がよくなる。SrCuO₂、Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO₂も、a軸の長さからCuO₂格子は上下のアルカリ土類の層によって引き伸ばされた状態にあることがわかる。Sr_{1-x}Ln_xCuO₂においてはCuO₂面の反結合性軌道に電子を入れ、Cu-O結合距離を伸ばすことで格子の不安定性を解消している。一方本研究で発見した(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}CuO_{2.6}では、アルカリ土類欠損を導入することで局所的にアルカリ土類層の大きさを小さくして格子の不安定性を解消しているものと思われる。

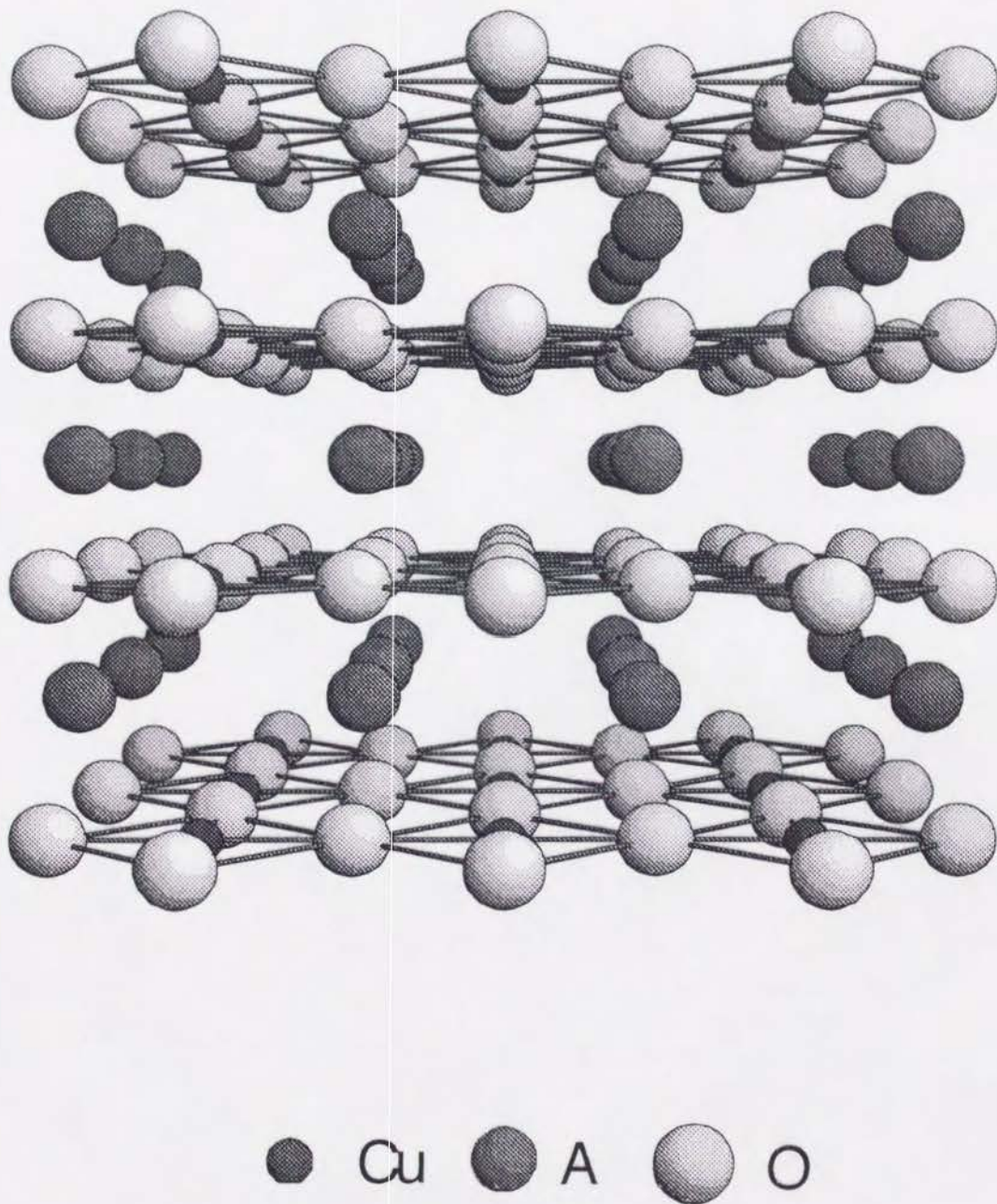


図 3.1

ACuO_2 (A : アルカリ土類元素) の無限層構造

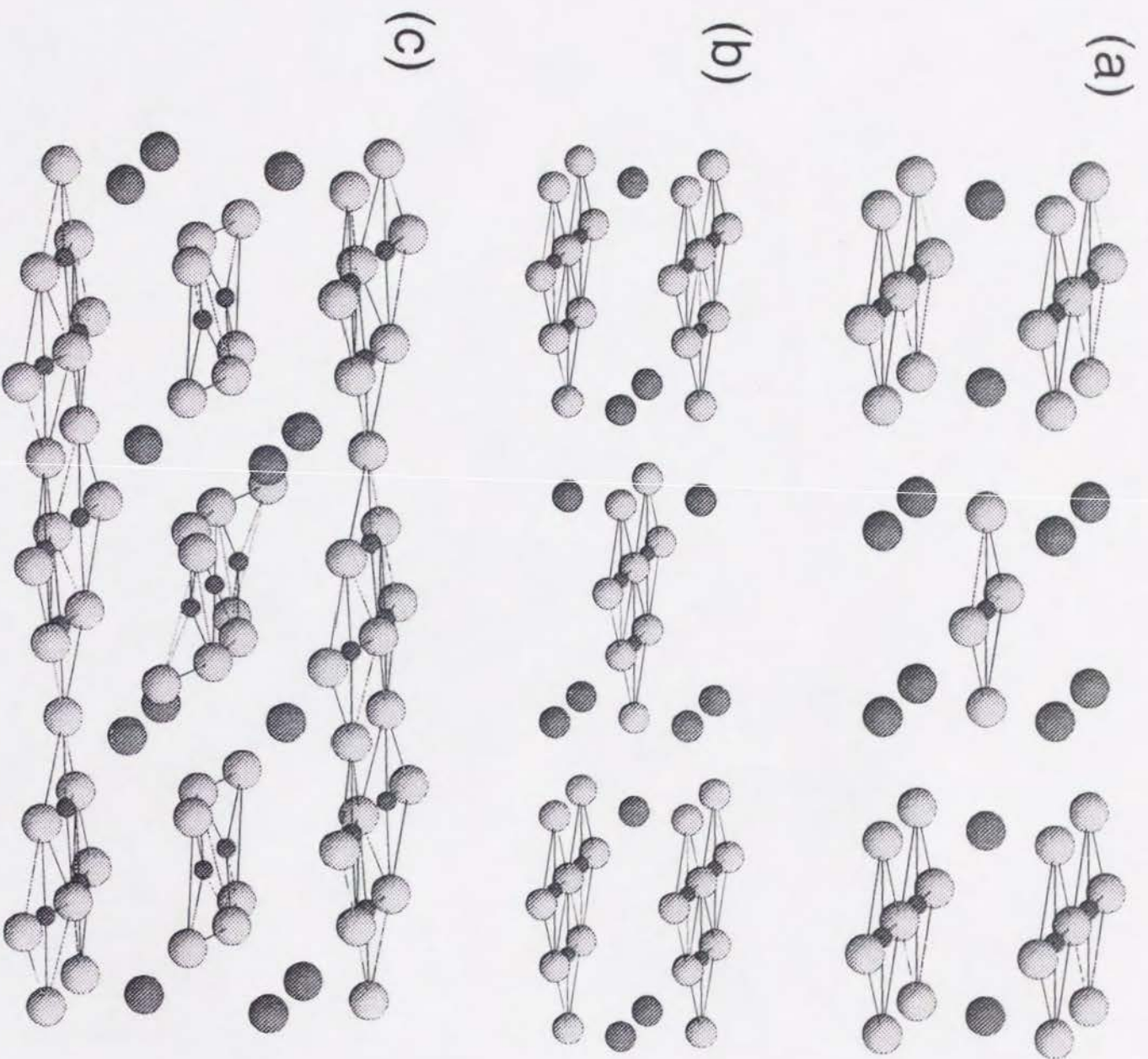


図3.2

Sr-Cu-O系の常圧相

- (a) : SrCuO_2
 (b) : Sr_2CuO_3
 (c) : $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

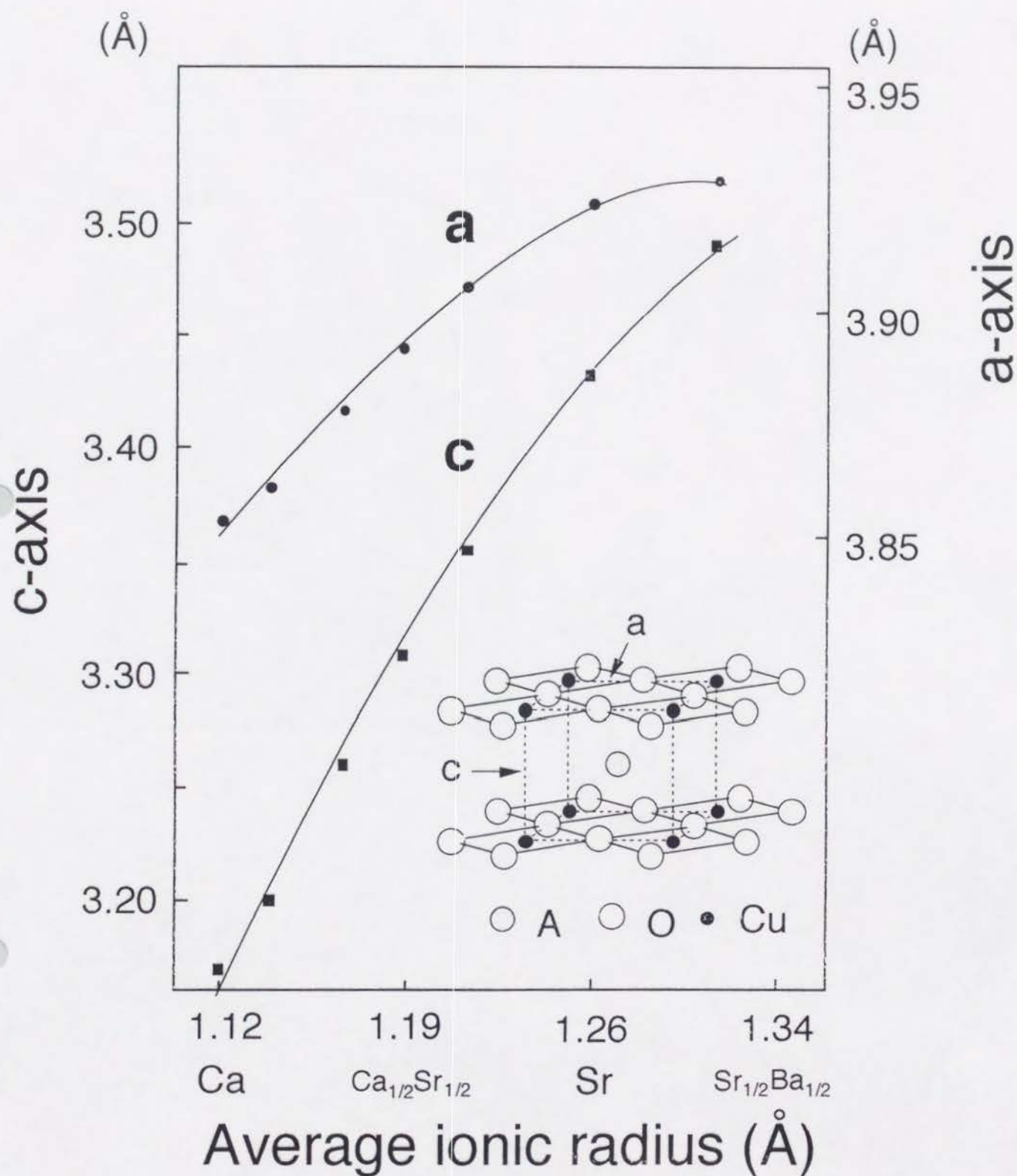


図3.3
無限層 $ACuO_2$ の平均Aイオン半径に対する格子定数変化

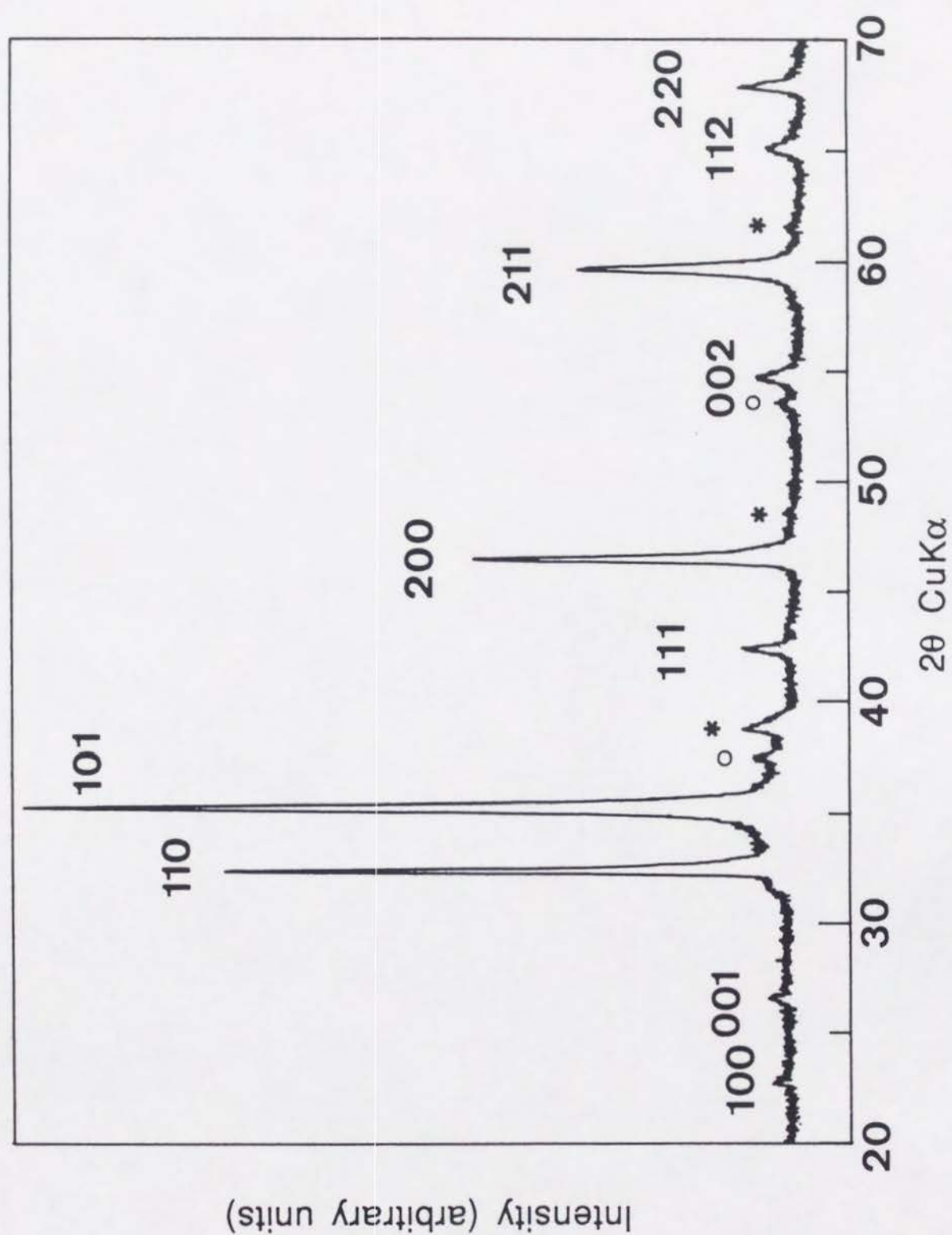


図3.4
 空气中で焼成した原料から出発、6GPa950°Cで高酸素圧処理した
 $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.9}\text{CuO}_2$ の粉末XRDパターン

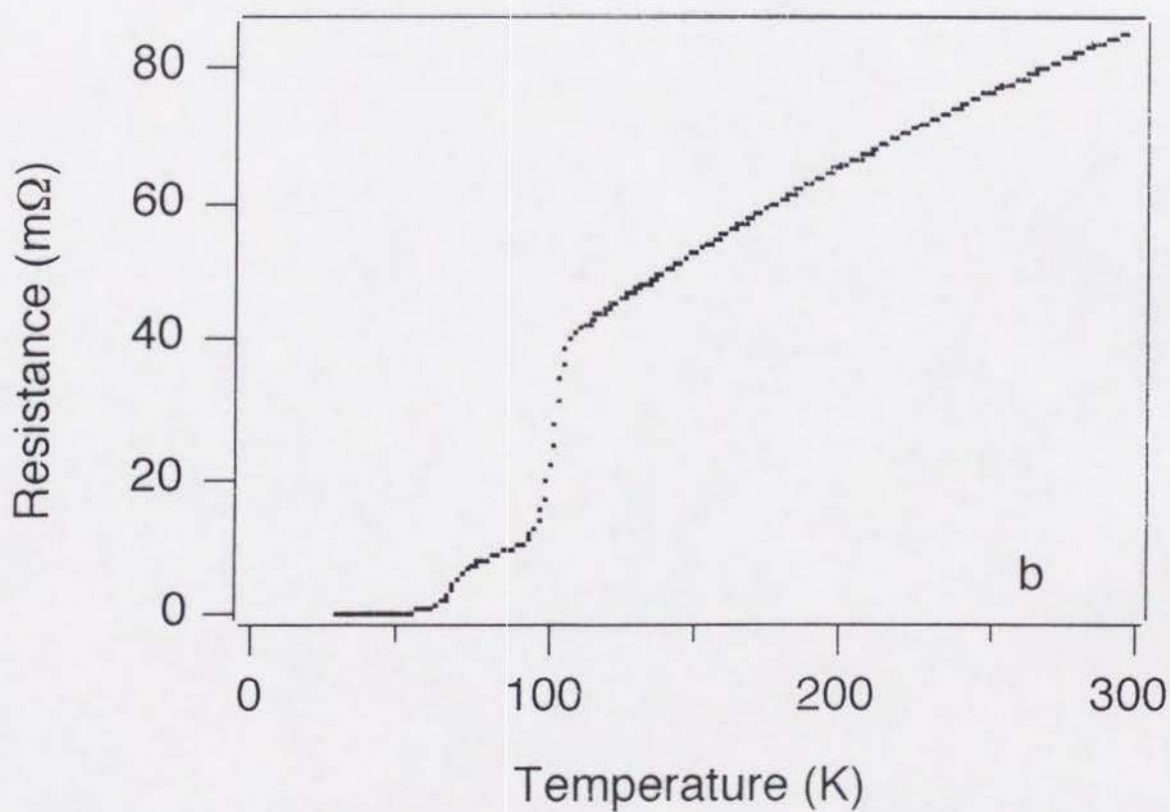
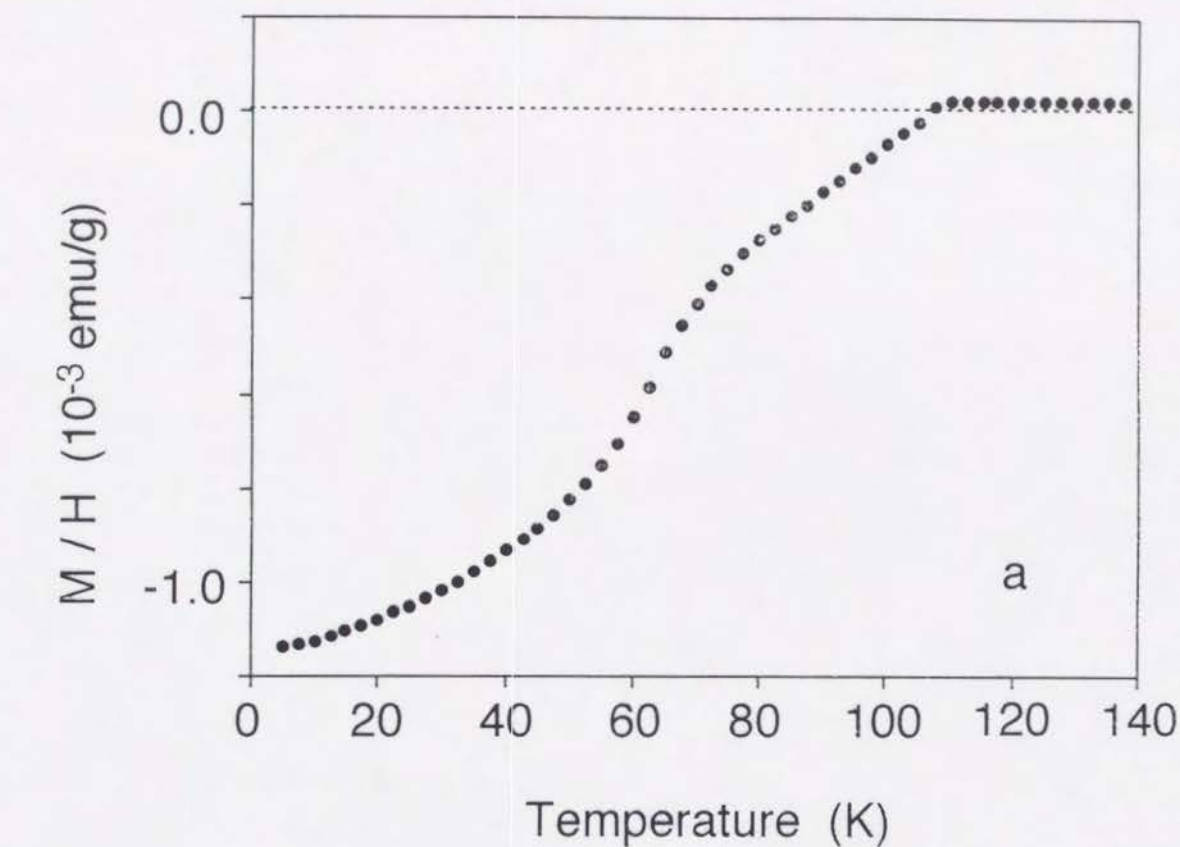
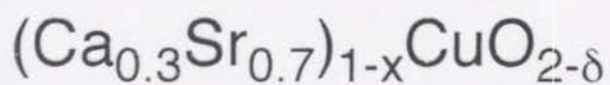


図3.5
 空气中で焼成した原料から出発、6GPa950°Cで高酸素圧処理した
 $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.9}\text{CuO}_2$ の帯磁率 (a) と電気抵抗 (b) の温度変化



Prepared from $\text{ACuO}_2 + \text{A}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ / Inert condition

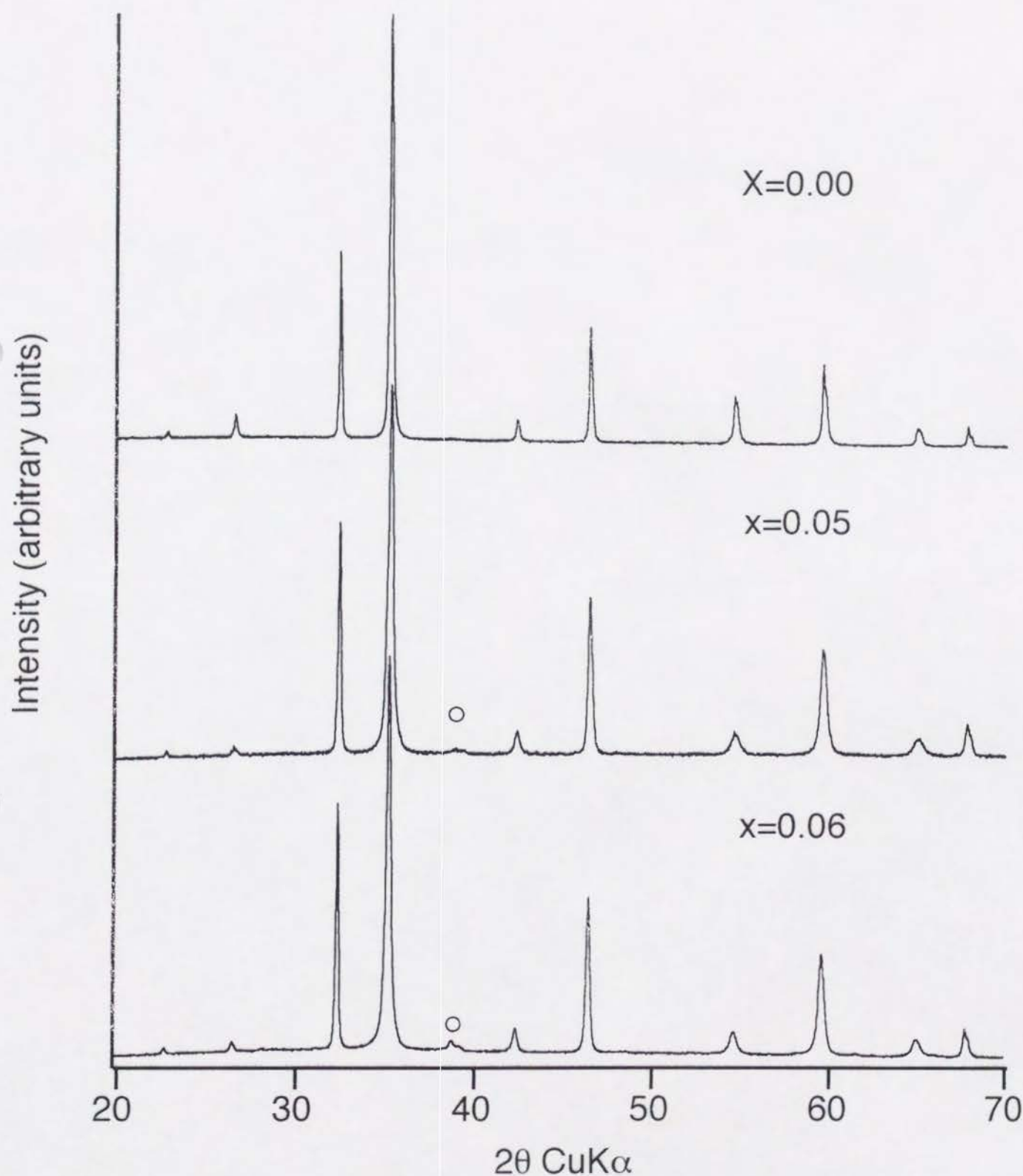


図3.6
不活性な雰囲気中で高圧処理した $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{1-x}\text{CuO}_{2-\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.06$) の粉末XRDパターン

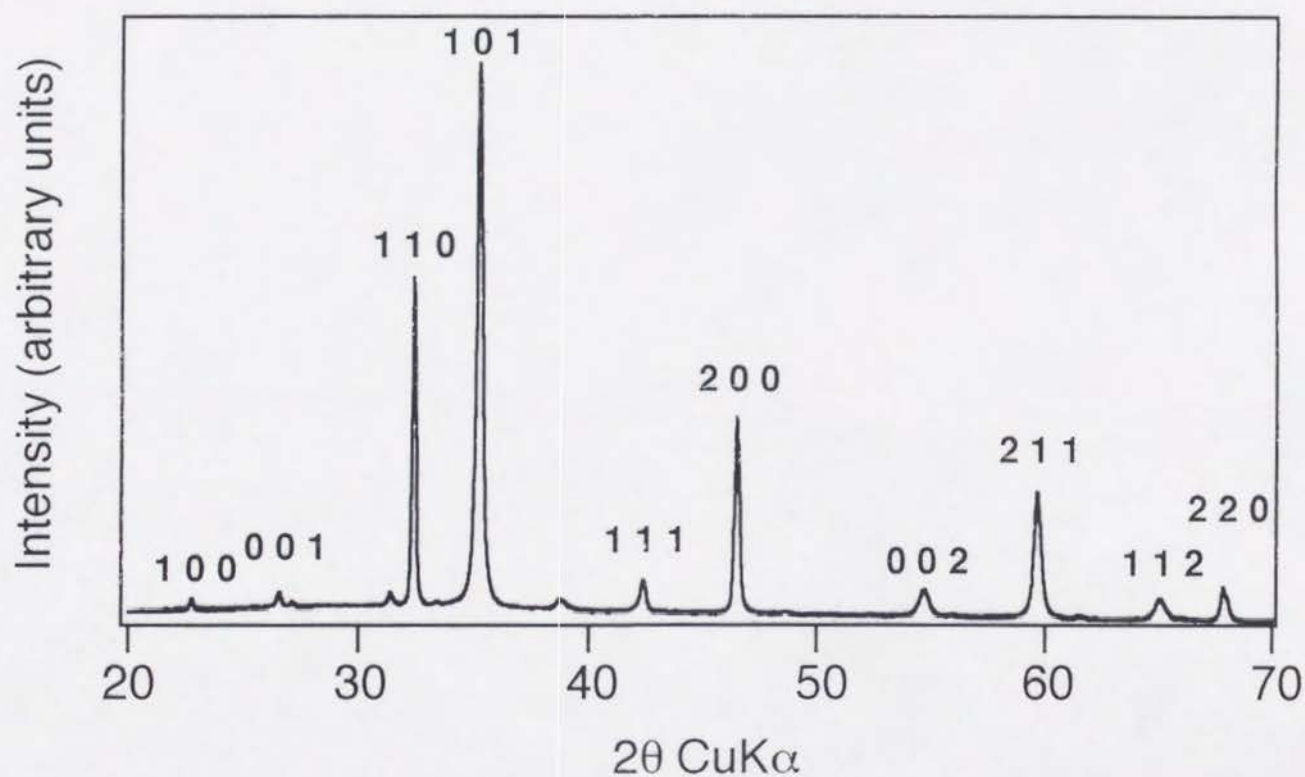
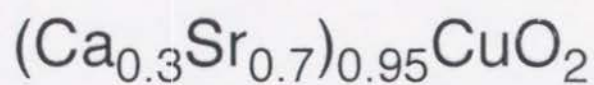


図3.7
酸素気流中で焼成した原料から出発、6GPa950°Cで高酸素圧処理した $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_2$ の粉末XRDパターン

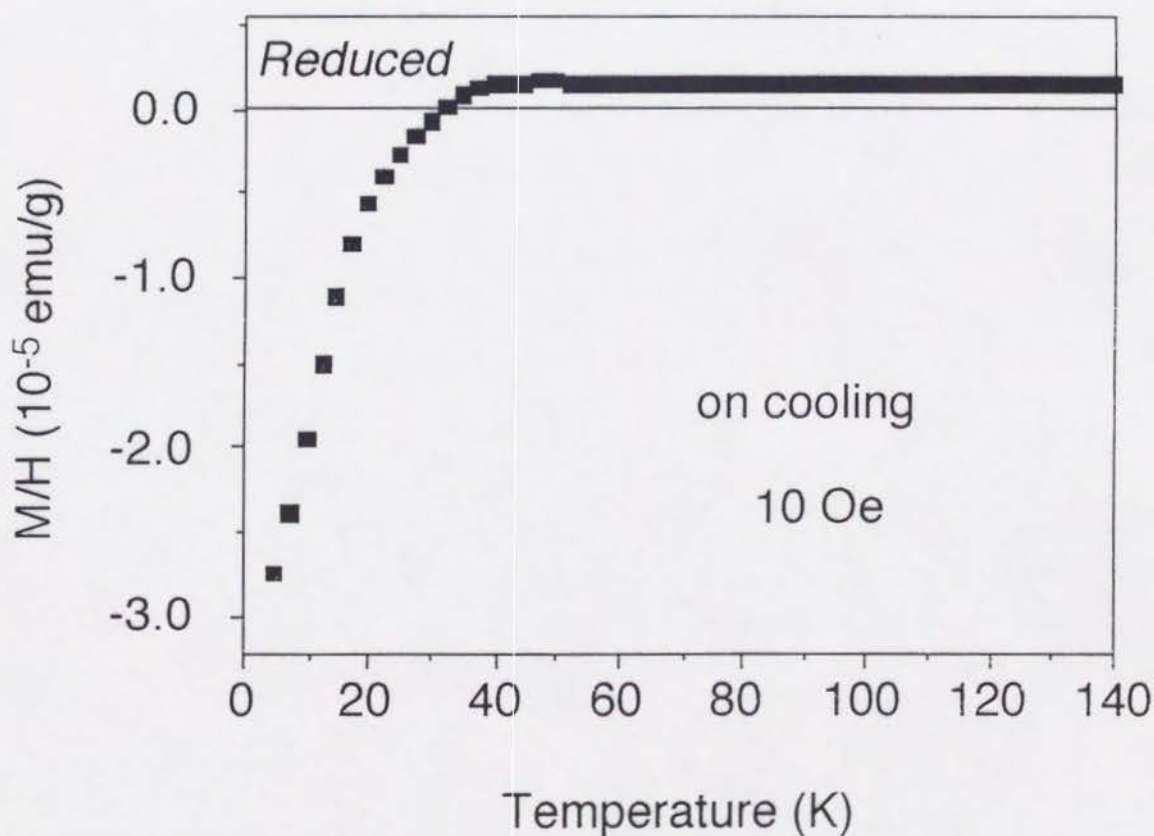
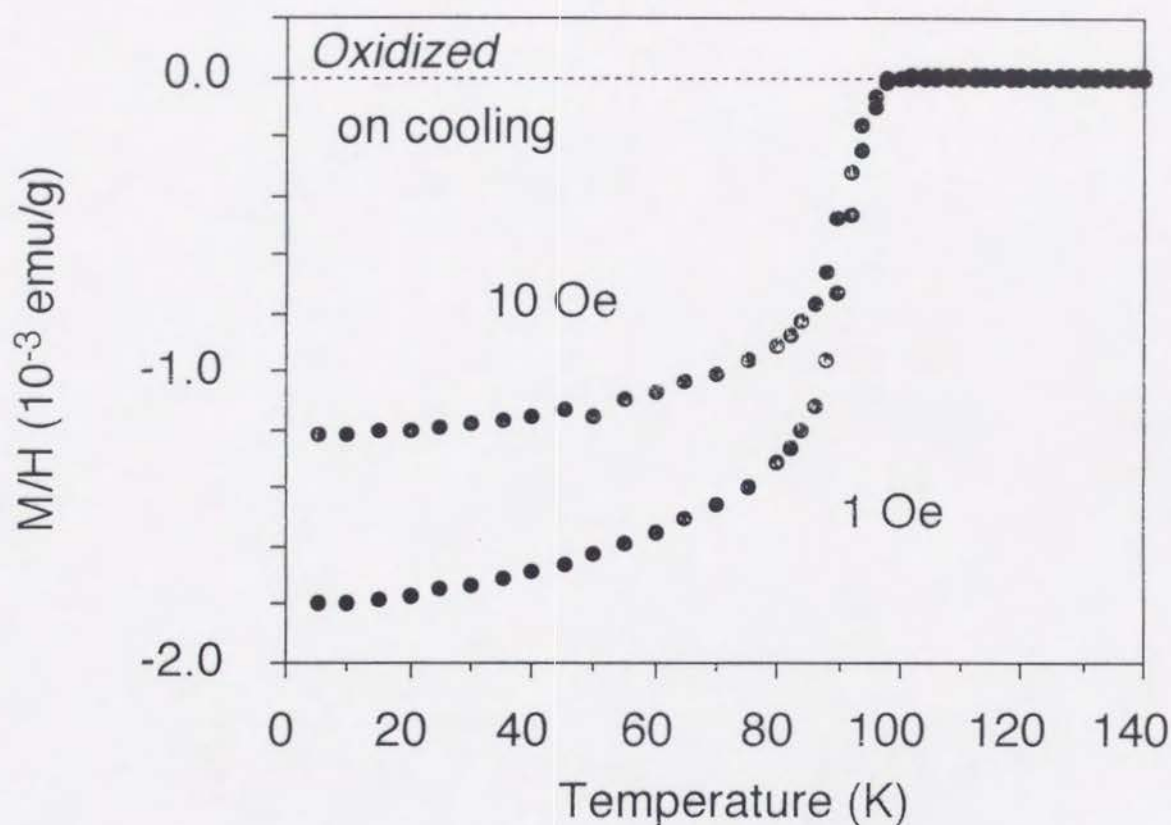
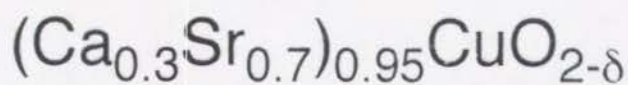


図3.8

酸化 (a)、還元 (b) 雰囲気下で高压処理した $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_{2-\delta}$ の帯磁率温度変化

第4章 無限層超伝導体の微細構造と超伝導性

4. 1 はじめに

前章で $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_{2.0}$ が110Kの T_c を持つ超伝導体であることが確かめられた。酸化、還元という合成時の雰囲気の違いからこれらは p 型、 n 型のキャリアを持つと予想される。しかし、キャリアの供給源についてはアルカリ土類欠損によるものであるという事以外わかっていない。この章ではヨードメトリーと高分解能電子顕微鏡観察の結果をもとに、この物質の微細構造とキャリア供給源について議論する。つぎにこの結果を元に、不可逆曲線の測定結果について考察を行う。

4. 2 実験と結果

ヨードメトリー

酸化、還元という雰囲気の違いからこれらは p 型、 n 型のキャリアを持つと予想されたので、これを確かめるためにヨードメトリーを行った。

表4.1は、合成時の雰囲気を変えた幾つかの試料についてのヨードメトリーの結果である。不活性な雰囲気で作成した半導体的な試料ではCuの価数がほぼ2であるのに対して、酸化雰囲気の試料では約2.1価、還元のものでは約1.9価となっており、これらはそれぞれ p 型、 n 型のキャリアを持つ超伝導体であるという予測と一致する。また、ここから酸素量を求めると、半導体ではアルカリ土類欠損の量に呼応してほぼ $x=\delta$ であり、一方、酸化の試料では酸素量は x によらず2のままである。すなわち酸化雰囲気下で作成された試料では、2価のアルカリ土類が欠損することが2価を0価で置換する元素置換と同等の役割を果たして超伝導が生じていることがわかる。

高分解能電子顕微鏡観察

図4.1は還元雰囲気下で作成された試料の透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy : TEM)で得られた像と、それに対応する電子線回折(Electron Diffraction : ED)像である。電子線は b 軸に平行に入射しており、得られた像は積層の断面を見ていることになる。これらには、 $ax \times nc$ と表わされる超格子構造が見

られるが、 n の値は局所的に5から25の間で大きく変化しており、EDのパターンもそれに対応して c 方向にストリークを引いている。XRDで見られた(00 l)ピークのブロードニングも、この不均一な超格子に由来すると考えられる。次に、原子イメージの高分解能観察を行った結果を図4.2に示す。像はScherzer defocusに近い条件で撮影されているため、黒い点が原子位置に対応する。この、像のコントラストに異常のある部分は/CuO₂/A/CuO₂/A/CuO₂/に相当し、その部分でのCuO₂格子間の距離は0.36~0.37nm程度に伸びているのが分かる。これは、この部分にアルカリ土類欠損が集中しており、2つのアルカリ土類層に欠陥が導入された結果、負電荷を帯びたCuO₂格子間の静電反発力が増したためと定性的に理解できる。また、欠陥層の中心にあるCuO₂面では、酸素の位置が他に比べて明らかに明るく、かなりの量の酸素が欠損していることも分かる。この部分を酸化雰囲気下で合成した試料と比べたのが図4.3である。酸化雰囲気下で合成した試料では、欠陥層とそうでない部分の酸素位置のコントラストの差は小さい。僅かに欠陥層の方が明るいのは、この部分で c 軸方向の原子間距離が伸びていることによるためである。図中のPQとRSの直線に添って明るさをラインスキャンしてみると、両者の差は歴然としている。

これらの結果をもとに考えられるアルカリ土類欠損型無限層超伝導体A_{1-x}CuO_{2-δ}の構造を模式的に描くと図4.4のようになる。/A/CuO₂/A/CuO₂/の無限層構造の c 軸に沿って、欠陥層が数~数十層置きに挿入されている、XRDピークのブロードニングは、この不規則な欠陥層の導入が原因である。欠陥層は/CuO₂/A_{1-x}/CuO_{2-δ}/A_{1-x}/CuO₂と表わせ、不活性な雰囲気下では、Cuが2価を保つために、中心にあるCu-O面から $\Delta=2z$ ($\delta=x$)となるように酸素が抜け、試料は半導体的に振る舞う。酸化雰囲気下で合成すると、この酸素欠陥が埋まって酸素量が2になり、試料は p 型の超伝導体となる。逆に強い還元雰囲気下で合成してさらに酸素を引き抜くことで、 n 型の超伝導体が得られる。

不可逆曲線の測定

銅酸化物系はコヒーレンス長 ξ が ab 面内で約10Å、 c 軸方向で2Å程と短く、第二種超伝導体である。しかし、高い T_c 、強い二次元性等のため、明確な H_{c2} は存在しない。銅酸化物系の H_{c1} 以上での磁場中相図は図4.5の様であることが知られている[4-1]。領域Aでは磁束は普通の第二種超伝導体中と同様にAbrikosov格子を組む。しかし、領域Cでは熱振動のために個々の磁束が勝手に動き回る磁束液体状態が生じ

る。領域Bは、一枚の CuO_2 面だけに着目するとAbrikosov格子らしきものが存在するのだが、 c が短いために面間では磁束が寸断されている、パンケーキ状態である。領域Dになると常伝導領域が支配的で、その中に超伝導の核がまばらに存在するようになる。また、コヒーレントな体積が小さいために表面エネルギーが小さく、超伝導の核は生成消滅を繰り返しながら時間的に揺らいでいる。

超伝導電流を流している時に磁束の運動が起こると電界を生じ、ゼロ抵抗が破れる。このため、実用上重要な意味を持つのは領域AとBの境界で、これを不可逆曲線と呼ぶ。ここでは酸化雰囲気下で合成した $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_2$ の磁化率を1000～30000 Oeの磁場中で測定し、磁場中冷却とゼロ磁場冷却での測定結果に差の出る温度を不可逆温度、 T_{irr} と定義した。

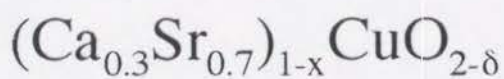
図4.6に得られた不可逆曲線を、他の代表的な銅酸化物超伝導体のもの[4-2]と共に示す。温度は T_c で規格化してある。YBCOの不可逆温度が高いのは、 CuO_2 面の間に金属的なCuO鎖があり、面間の結合を強めているからである。無限層構造では CuO_2 面を隔てているのはアルカリ土類の層のみなので、 c 軸方向のつながりは強くてパンケーキ状態は起こりにくく、従って T_{irr} は高いものと期待される。事実、 n 型である $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ の不可逆曲線はYBCOのものに次いで高温側に位置している。しかし、 $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_2$ の不可逆温度はBi2223と同程度に低い。

4. 3 考察

HREM観察の結果から、超伝導相が2枚のアルカリ土類層とその間に挟まれたCu-O面から成る欠陥層を含むことが明らかになった。合成時の雰囲気によってこのCu-O面の酸素量が変化することで、系は110Kの T_c を持つ p 型超伝導体からから $T_c=40\text{K}$ の n 型までその物性を変化させるのだが、酸素量が変わるこのCu-O面が超伝導状態になるとは考えられず、恐らく欠陥層はキャリアーの供給源として働くものと思われる。さらに、欠陥層の間隔が長い部分もキャリアーが届かず、常伝導状態であることも考えられる。こうしたことから c 軸方向のつながりは弱いと思われ、観測された不可逆温度の低さも説明できる。

本研究以前に発見された銅酸化物超伝導体は、 n 型である $\text{Nd}_{3-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ をのぞき、すべて CuO_2 面のCuが酸素によって5、または6配位されており、主として格

子振動の役割を重要視する立場から、*p*型超伝導にはこの頂点酸素が何らかの役割を果たすと考えられてきた。しかしながら、ここで研究した $(\text{Ca}_{1.3}\text{Sr}_{0.7})_{1.95}\text{CuO}_2$ は基本的には無限層構造を持っており、 CuO_2 面の上下の層はアルカリ土類のみから成っている。また、HREM観察で見つかった欠陥層においてもその上下の CuO_2 面間の間隔は0.74nm程度であり、酸素5配位されたCuを含むことで知られる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [4-3]や $\text{Nd}_2\text{Ce}_{2/3}(\text{Ba},\text{Sr})_{4/3}\text{Cu}_3\text{O}_9$ [4-4]の $/\text{CuO}_2/\text{AO}/\text{CuO}/\text{AO}/\text{CuO}_2/$ 部分においては二枚の CuO_2 面間距離が0.8nm以上とかなり長いことから、やはり頂点酸素は存在しないと思われる。さらに最近になって $\text{Tm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ [4-5]や $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [4-6]といった頂点酸素を持たない*p*型の超伝導体が次々と高压合成法によって発見され、*p*型の銅酸化物超伝導体に頂点酸素は必須ではないとの主張を裏付けている。



No.	A deficiency x	Condition	Cu valence 2+p	Oxygen 2-δ
142	0.1	inert	2.012	1.906
158	0.02	inert	1.999	1.980
157	0.02	Oxidized	2.179	2.069
163	0.05	Oxidized	2.113	2.009
188	0.05	Oxidized	2.116	2.008
222	0.1	Oxidized	2.117	1.958
123	0	Reduced	1.816	1.908
189	0.05	Reduced	1.902	1.901

表4.1
 $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{1-x}\text{CuO}_{2-\delta}$ の酸素量とCuの価数

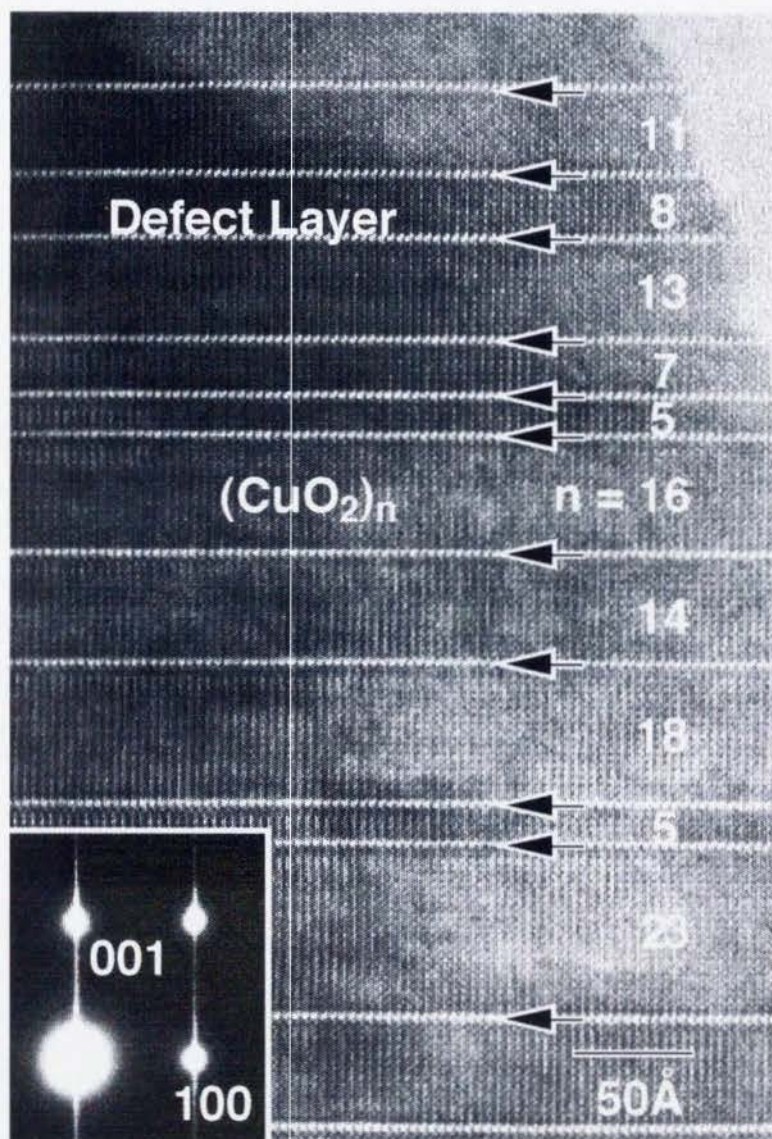


図4.1

還元雰囲気下で合成された $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_{2-\delta}$ の b 軸入射高分解能電子顕微鏡写真と電子線回折像

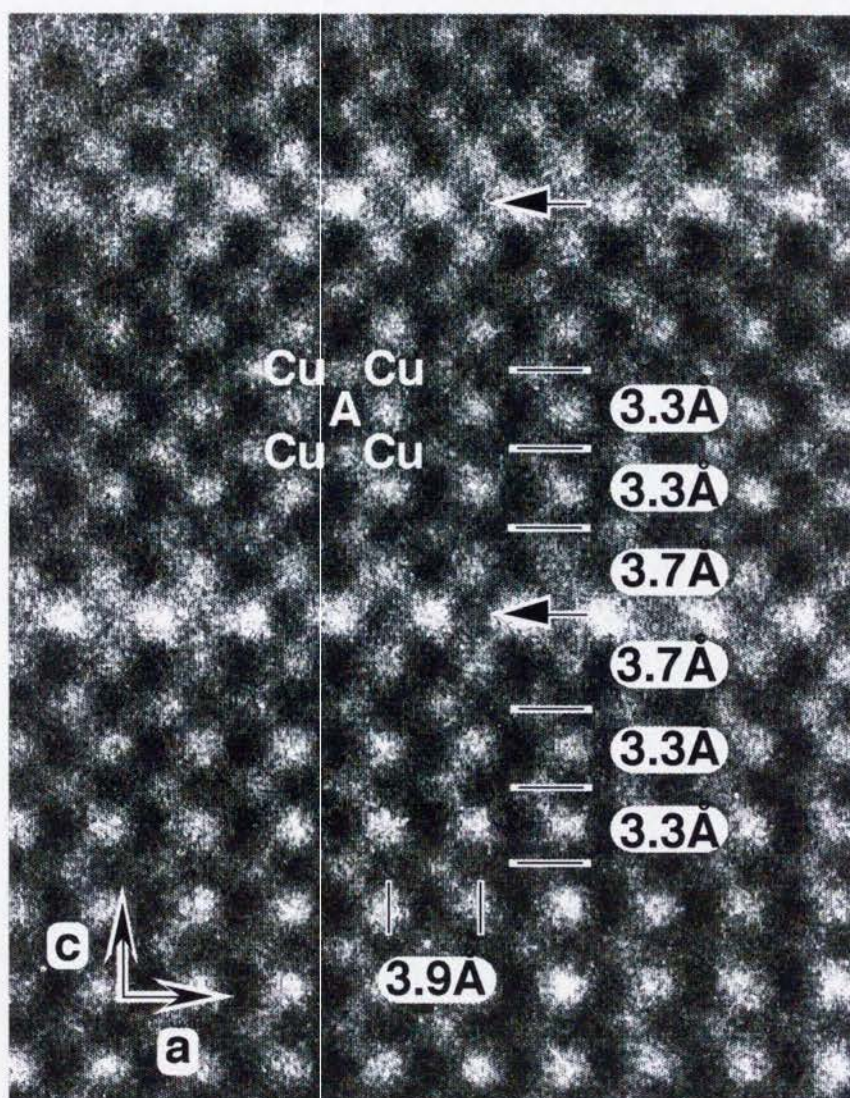


図4.2

還元雰囲気下で合成された $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_{2-\delta}$ の欠陥構造の原子イメージ

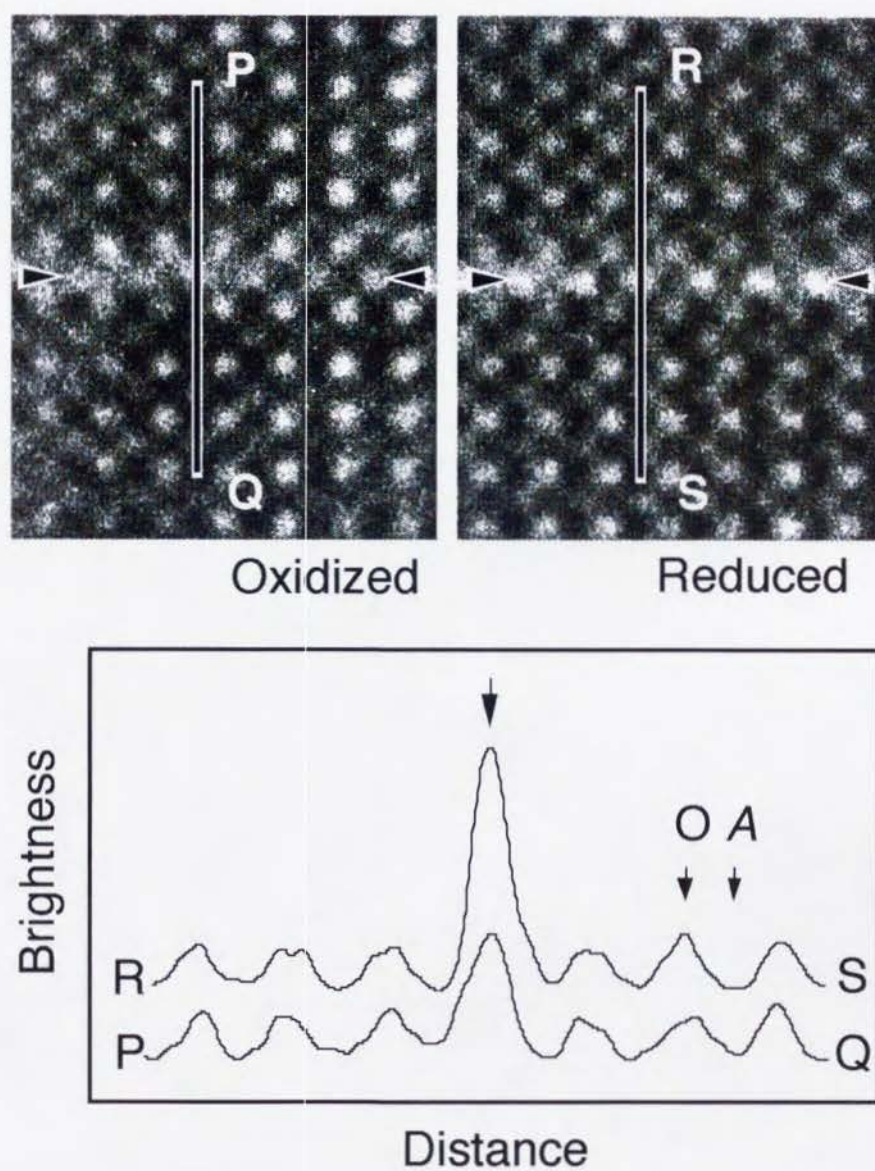
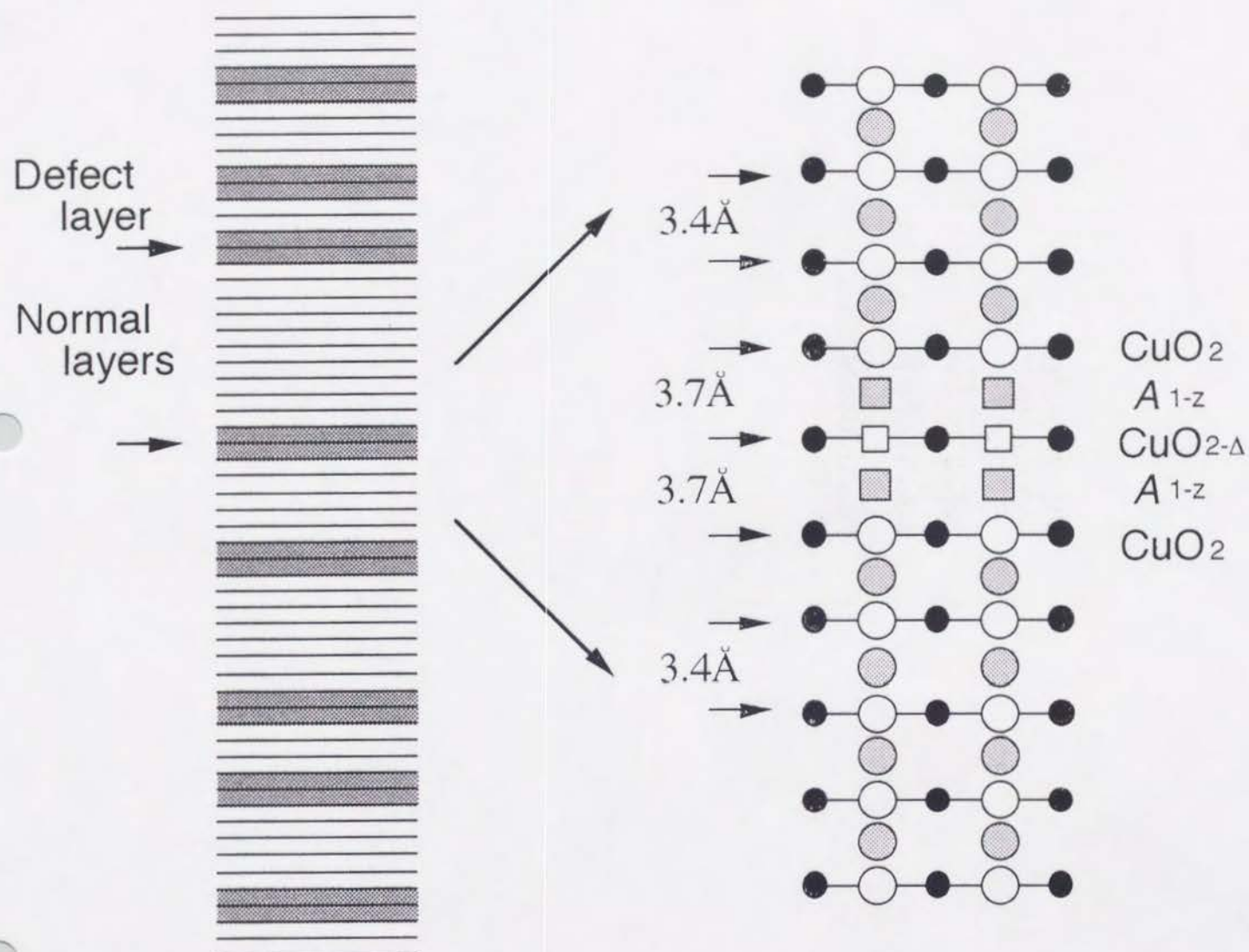


図4.3

酸化、還元雰囲気下で合成された $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_{2-\delta}$ の欠陥構造と c 軸方向での明るさの変化

Structure of $A_{1-x}\text{CuO}_{2-\delta}$



$\delta < x$ ($z < 2\Delta$) \rightarrow *p*-type

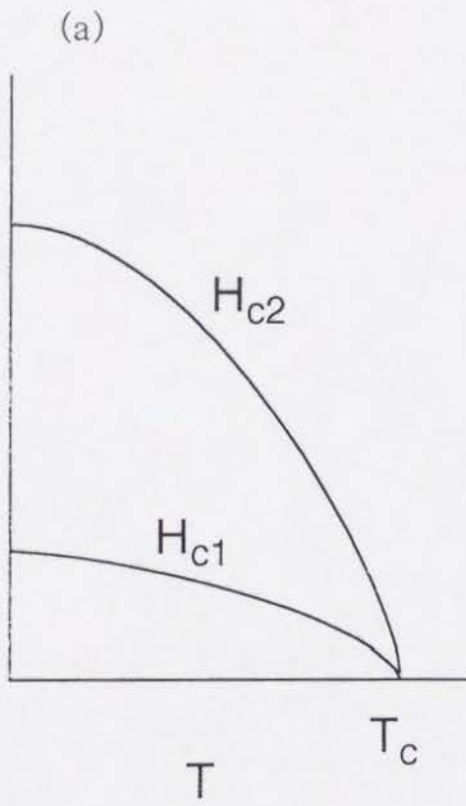
$\delta \sim x$ ($z \sim 2\Delta$) \rightarrow insulator

$\delta > x$ ($z > 2\Delta$) \rightarrow *n*-type

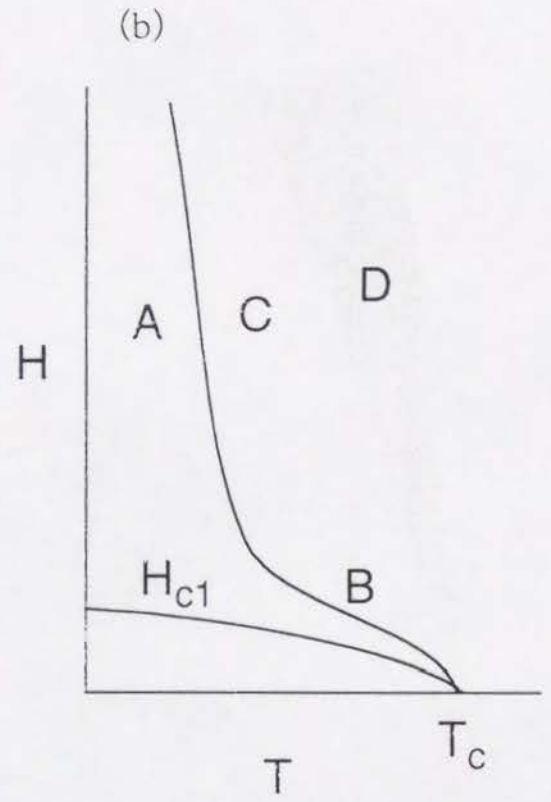
図4.4

$A_{1-x}\text{CuO}_{2-\delta}$ (A : Ca, Sr) の構造の模式図

Mixed State



Conventional



High- T_c

図4.5
従来の第二種超伝導体 (a) と銅酸化物系 (b) の磁場中相図

Irreversibility Line

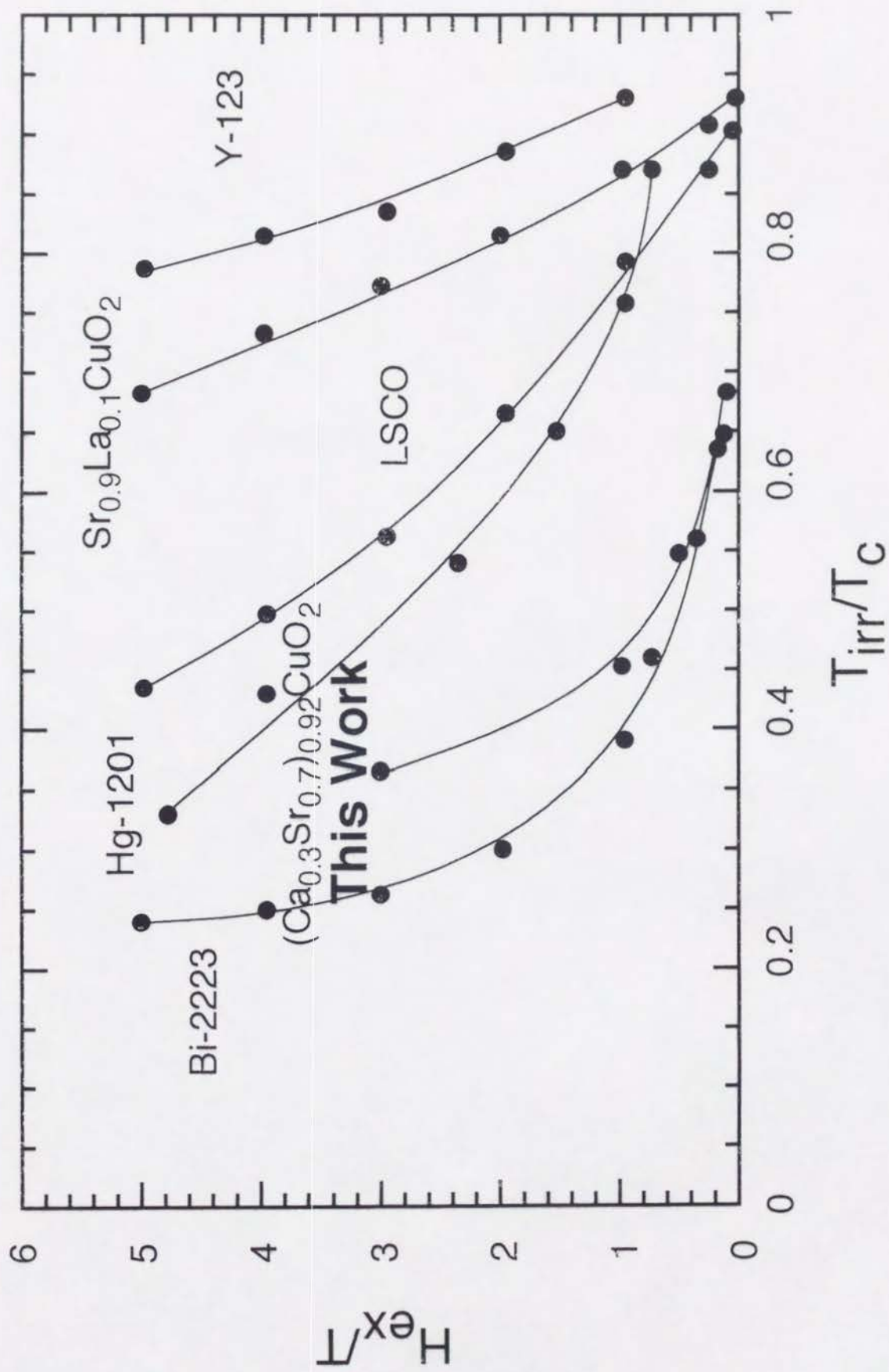


図4.6
代表的な銅酸化物超伝導体と $(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{1-x}CuO_2$ の
イレバーシビティーライン

第5章 SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の合成と構造

5. 1 はじめに

無限層 SrCuO_2 を合成する際、温度または圧力を上げ過ぎると、無限層相に近い a 、 c 軸長と、奇数倍の b 軸長を持った化合物の生成が起こった。本章では高分解電子顕微鏡観察と、粉末X線回折のリートベルト解析の結果から、この化合物の構造と、予想される磁氣的性質について議論する。

5. 2 高分解能電子顕微鏡観察

高分解電子顕微鏡観察の結果、新しい高压相には二相あることが分かった。第一相について得られた電顕写真、電子線回折像を、図5.1示す。原子位置を表わす黒丸が二種類あるが、ここでは大きい黒丸がSrに、小さい黒丸がCuに対応している。この写真から、Cuには二つのサイトがあることがわかる。ひとつは CuO_4 正方形が稜共有して出来たCu-O二重鎖の中、もうひとつは二組の二重鎖に挟まれた CuO_4 正方形の中心位置である。図5.1.bでこの構造を横から見ると、CuとOが一枚の2次元格子を作り、Sr層と c 軸に沿って交互に積み重なっているのがわかる。一方、図5.2からわかるように、第二相にはCuのサイトは一つしかなく、Cu-O二重鎖の中のみである。また、どちらの電子線回折像にも $h+k=2n$ の反射のみが現れている。これらの像から第一相、第二相の組成式はそれぞれ SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ であることがわかった。空間群はCmmmで、 a 、 c 軸長は無限層構造のものとはほぼ等しく、 b 軸は a 軸のそれぞれほぼ3倍、5倍である。これらの結晶構造を図5.3に表わす。Cu-Oの層とSrの層が交互に積層している様子が分かる。ここで、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の Cu_3O_5 面は、 SrCu_2O_3 の Cu_2O_3 面を形成しているCu-O二重鎖の間に CuO_4 正方形の列を挿入したものとして考えられる。とすれば、 CuO_4 正方形を二列、三列と挿入することで、新しい相が生まれるであろう。この一連の化合物は一般に $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ ($n=3, 5, 7, \dots$) と表わされ、 SrCu_2O_3 ($\text{Sr}_2\text{Cu}_4\text{O}_6$) と $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ ($\text{Sr}_4\text{Cu}_6\text{O}_{10}$) は、この $n=3$ と5のものに相当する。

$\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ のうちどの構造が安定かは、組成、温度、圧力によって決まる。

様々な条件で合成実験を行った結果、温度、圧力を上げると安定相が $\text{SrCuO}_2 \rightarrow \text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{SrCu}_2\text{O}_3$ と、 n が小さくなる方向へ変化することが分かった。こうした実験から把握したSr-Cu-O系の相図を図5.4に示す。現在までに単相の試料が得られているのは SrCu_2O_3 と $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の二相だけで、 n が7以上のものについては図5.5のHREM像に見られるように、 $n=5$ の相のなかにインターグロースしたかたちでのみ見つかっている。これは、 $n=7$ 以上の相は安定な条件が無限層 SrCuO_2 に近く、単離するのが困難であることによるとと思われる。Srサイトを一部Ba、Caで置換して平均イオン半径を調整し、安定相を変化させる事も試みたが、成功していない。

5. 3 XRDリートベルト解析

次に、 SrCu_2O_3 と $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の良質な試料を合成し、X線回折データのリートベルト解析で構造パラメーターを精密化した。

試料は酸素中950℃で焼成した常圧相の SrCuO_2 と、CuOの混合物を原料に合成した。条件は SrCu_2O_3 が4.5GPa、1100℃、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ が3GPa、1000℃である。粉末X線回折の結果、組成式通りの原料から合成した試料には、どちらもCuOの混在が認められた。これは、組成的に離れた二相を混合しただけの不均一な原料を短時間処理しただけなので、反応が不十分であったためだと思われる。また、バックグラウンドが高いことから反応に与れなかったSrは過酸化物、水酸化物等の形で析出しているとおもわれる。原料の組成を変えて合成したところ、それぞれ $\text{SrCu}_{1.8}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{4.8}$ でX線的にほぼ単相の試料が得られた。これらの試料のXRDパターンを図5.6に示す。リートベルト解析は30° から100° のデータを用い、最小二乗法で求めた格子定数と、CuO正方格子が単位格子を等間隔に分割していると仮定した場合の原子位置を初期値として行った。図5.7と表5.1にこの結果を示す。図中実線が観測されたパターン、点線がシミュレーションの結果である。また、その下の印は期待されるピーク位置、一番下は観測強度と計算値の差を表わす。表5.2は原子座標と原子間距離である。この精密化された原子位置を用いて Cu_2O_3 、 Cu_3O_5 格子を図示すると図5.8のようになる。二重鎖サイトではCuO正方形がわずかにゆがんでb軸長を縮めていることが解る。このため、b軸長はa軸の3倍、5倍よりもわずかに短い。結合距離からわかるようにこのゆがみは足の数が多い $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の方が小さく、また、

$n=\infty$ に相当する SrCuO_2 の無限層相では CuO_2 面にゆがみはない。こうしたことから、 n の値が大きい、足の本数が多い相になるに従ってゆがみが小さくなる事が予想される。

5. 4 考察

$\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ の $\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ 面は図5.9に示すように、 CuO_2 面を $\frac{(n+1)a}{2}$ の幅の短冊状に切り、半位相ずらしてつなぎ合わせたものとして理解できる。各々の短冊の中ではCuがOを介して直線的に、 $(n+1)/2$ 本の足を持つ梯子状に配置しており、各Cu上に局在したスピン1/2間には、Oのp軌道を介した反強磁性的な強い超交換相互作用が働く。Rietveld解析の結果を用いて梯子内のCu-O-Cu結合距離を計算すると、 SrCu_2O_3 では足方向が 3.934\AA ($2\times\text{Cu-O}(2)$)、横木方向が 3.820\AA ($2\times\text{Cu-O}(1)$)、また $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ では足方向が 3.930\AA ($2\times\text{Cu}(2)\text{-O}(3)$)、横木方向が 3.872\AA ($\text{Cu}(1)\text{-O}(2)+\text{Cu}(2)\text{-O}(2)$)と、どちらも足方向がやや長いことがわかる。しかし、その違いは高々3%であり、梯子内での反強磁性相互作用はほぼ等方的であると思われる。これに対し、梯子間の境界部ではCu-O-Cu結合は直交しており、スピン間の相互作用は小さい。さらにここではCuが三角形に配置しているために、対称性から生じるスピンのフラストレーションがあり、各梯子は磁氣的に切り離されていると考えられる。すなわち、図5.10に示すように SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ はそれぞれ二本足、三本足の $S=1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性梯子格子の磁性を研究する上でのモデル物質であると言えよう。

n の値を増やしていくと梯子の幅が広がり、系は二次元性を増していく。そして $n=\infty$ の極限では無限層構造が得られる。このとき電氣的、磁氣的な性質がどう変化していくかは大変興味深い問題である。

	SrCu ₂ O ₃	Sr ₂ Cu ₃ O ₅	SrCuO ₂
Color	Black	←	←
Radiation	CuKα (λ = 1.5405 Å)	←	←
Temperature (K)	290	←	←
Monochromator	Graphite	←	←
2θ range (°)	30 to 100	←	←
Step width (°)	0.03	←	←
Preset time (sec)	10	←	←
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Tetragonal
Space group	Cmmm	Cmmm	P ₄ /mmm
Lattice parameters (Å)	a = 3.9300(1) b = 11.561(4) c = 3.4925(1)	3.9292(1) 19.396(5) 3.4600(1)	3.926 3.432
Density (g/cm ³)	5.497	5.614	5.750
R _{wp} (%)	4.51	5.03	
R _p (%)	2.78	3.35	
R _e (%)	2.76	3.00	
R _i (%)	2.76	6.92	
R _f (%)	3.97	6.28	

表5.1

SrCu₂O₃、Sr₂Cu₃O₅の粉末XRDパターンリートベルト解析の結果

SrCu_2O_3

Atomic Position

atom	site	x	y	z
Sr	2d	0	0	1/2
Cu	4i	0	0.3348(5)	0
O(1)	2b	1/2	0	0
O(2)	4i	0	0.1728(24)	0

Bond Distance (\AA)

Sr-O(1)	2.629(0)
Sr-O(2)	2.654(20)
Cu-O(1)	1.910(6)
Cu-O(2)	1.967(13)

$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$

Atomic Position

atom	site	x	y	z
Sr	4j	0	0.3987(5)	1/2
Cu(1)	2a	0	0	0
Cu(2)	4i	0	0.1996(5)	0
O(1)	2b	1/2	0	0
O(2)	4i	0	0.1028(24)	0
O(3)	4i	0	0.3001(24)	0

Bond Distance (\AA)

Sr-O(1)	2.617(7)
Sr-O(2)	2.618(1)
Sr-O(3)	2.580(36)
Cu(1)-O(1)	1.965(1)
Cu(1)-O(1)	1.995(55)
Cu(2)-O(2)	1.877(53)
Cu(2)-O(3)	1.965(0)

表5.2

SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の原子座標

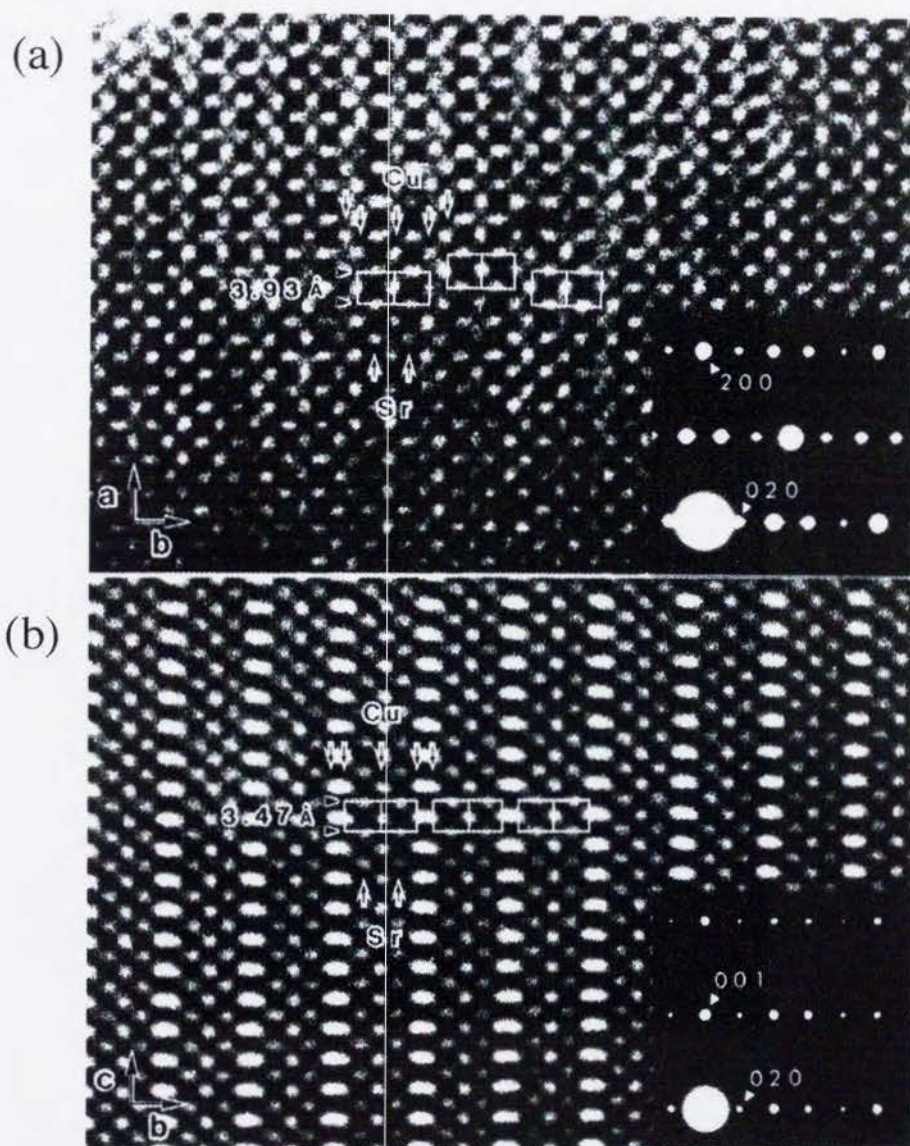


図 5.1

$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の c 軸 (a)、 a 軸 (b) 入射高分解能電子顕微鏡写真と電子線回折像

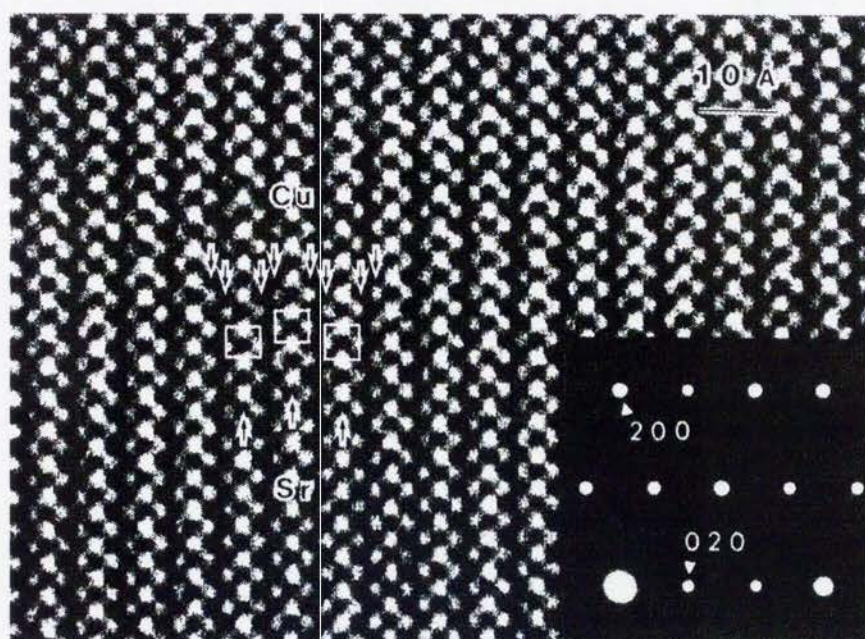
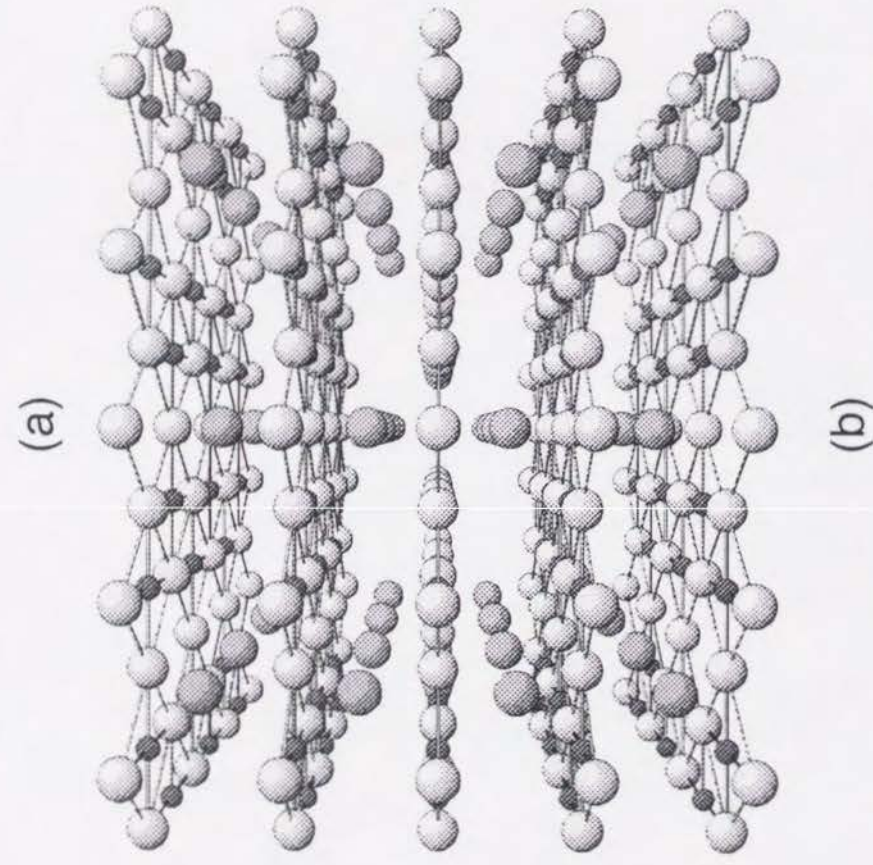


図 5.2

SrCu_2O_3 の c 軸入射高分解能電子線顕微鏡写真



● : Sr ● : Cu ● : O

図5.3

SrCu_2O_3 (a)と $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ (b)の結晶構造

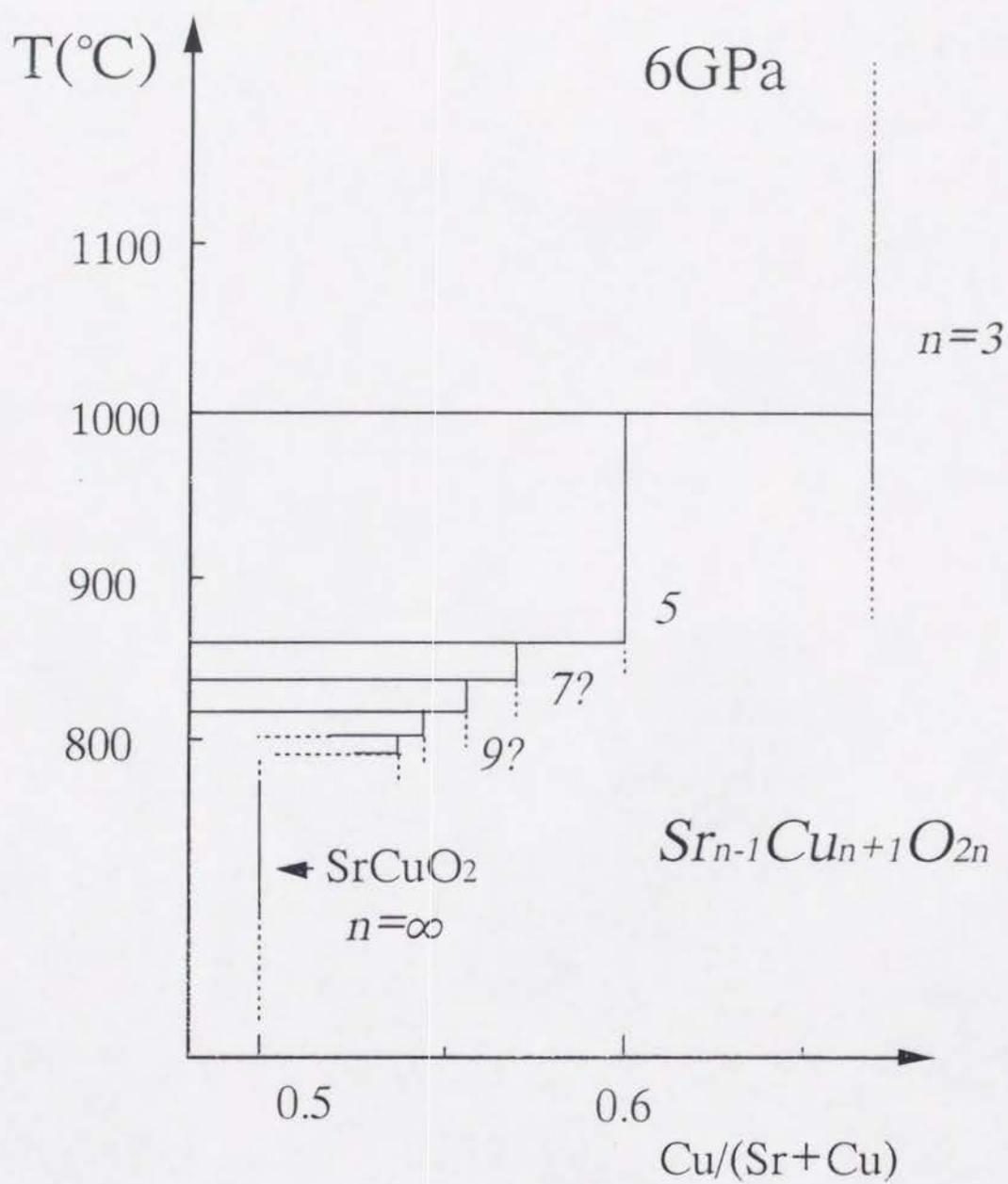


図5.4
6GPaでの $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ の相図

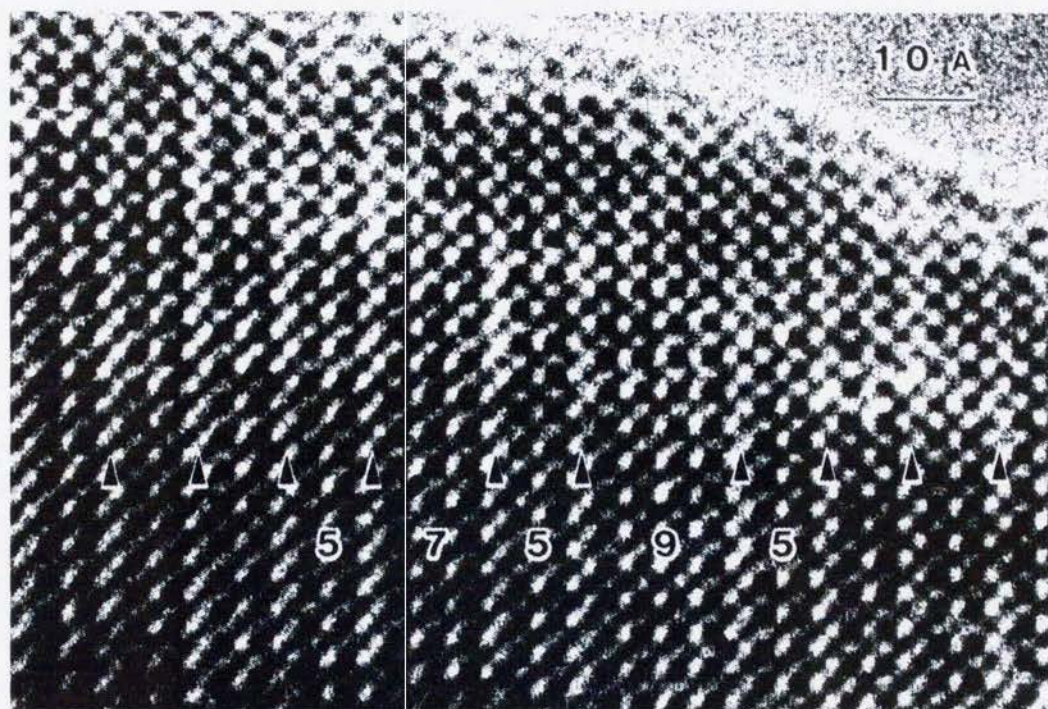


図 5.5

$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の中にインターグロースした $\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ ($n=7$)、 $\text{Sr}_4\text{Cu}_5\text{O}_9$ ($n=9$)

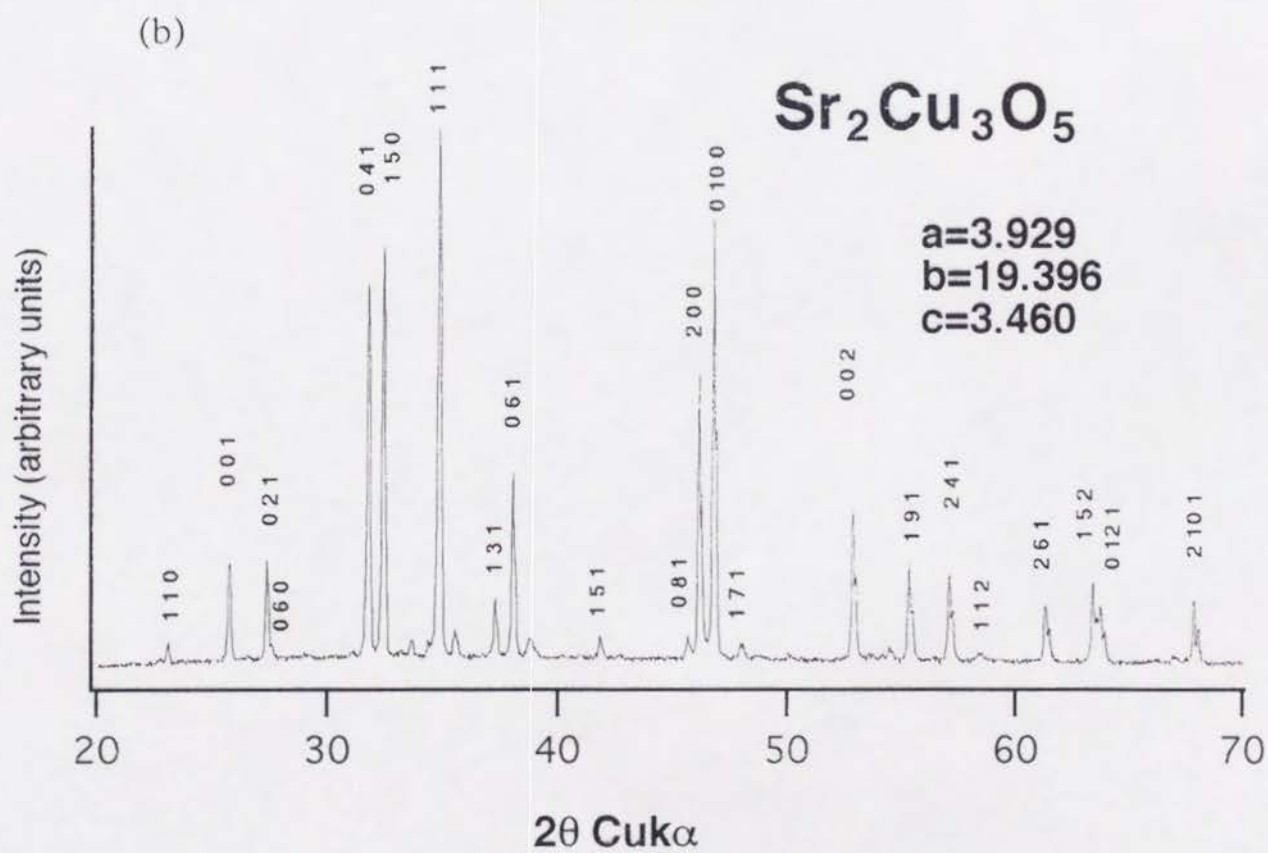
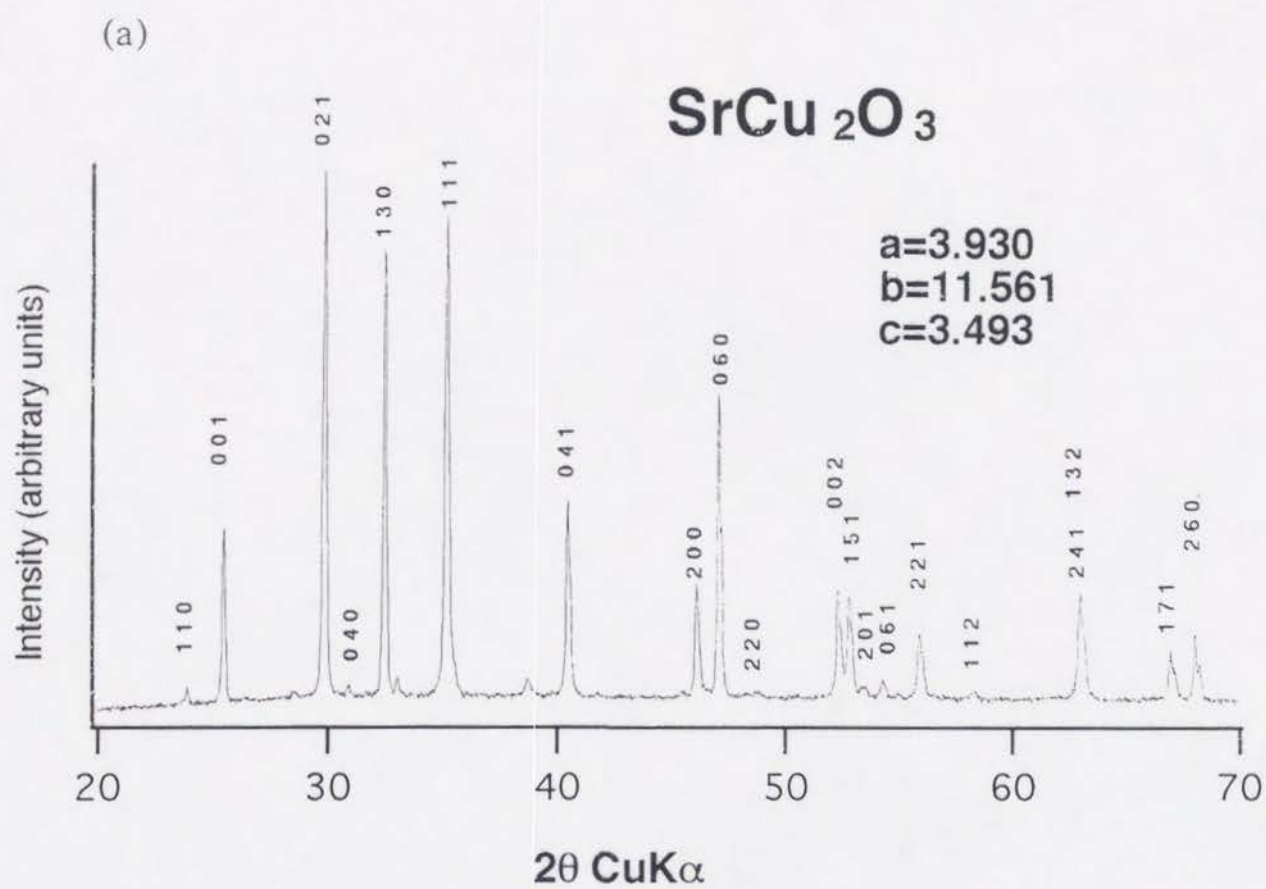


図5.6

SrCu₂O₃(a)とSr₂Cu₃O₅(b)の粉末XRDパターン

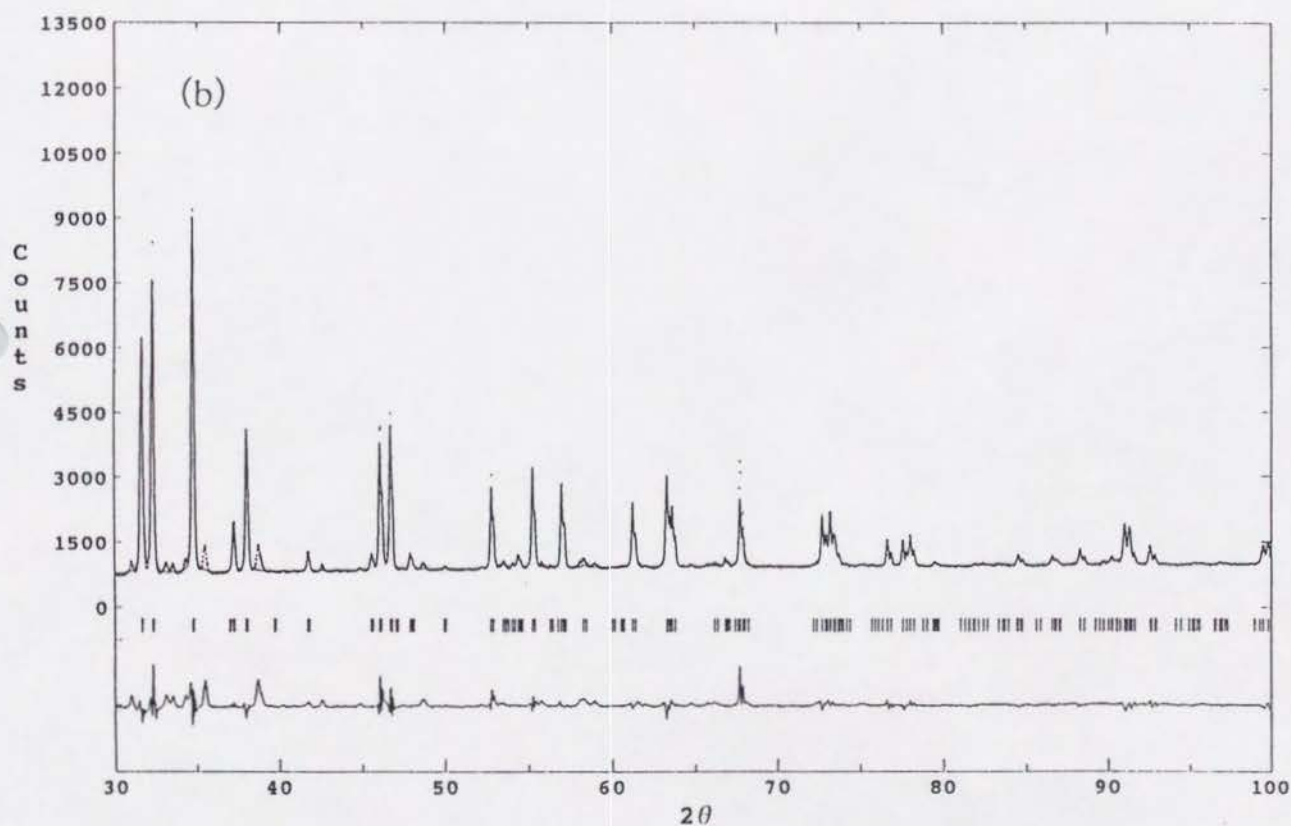
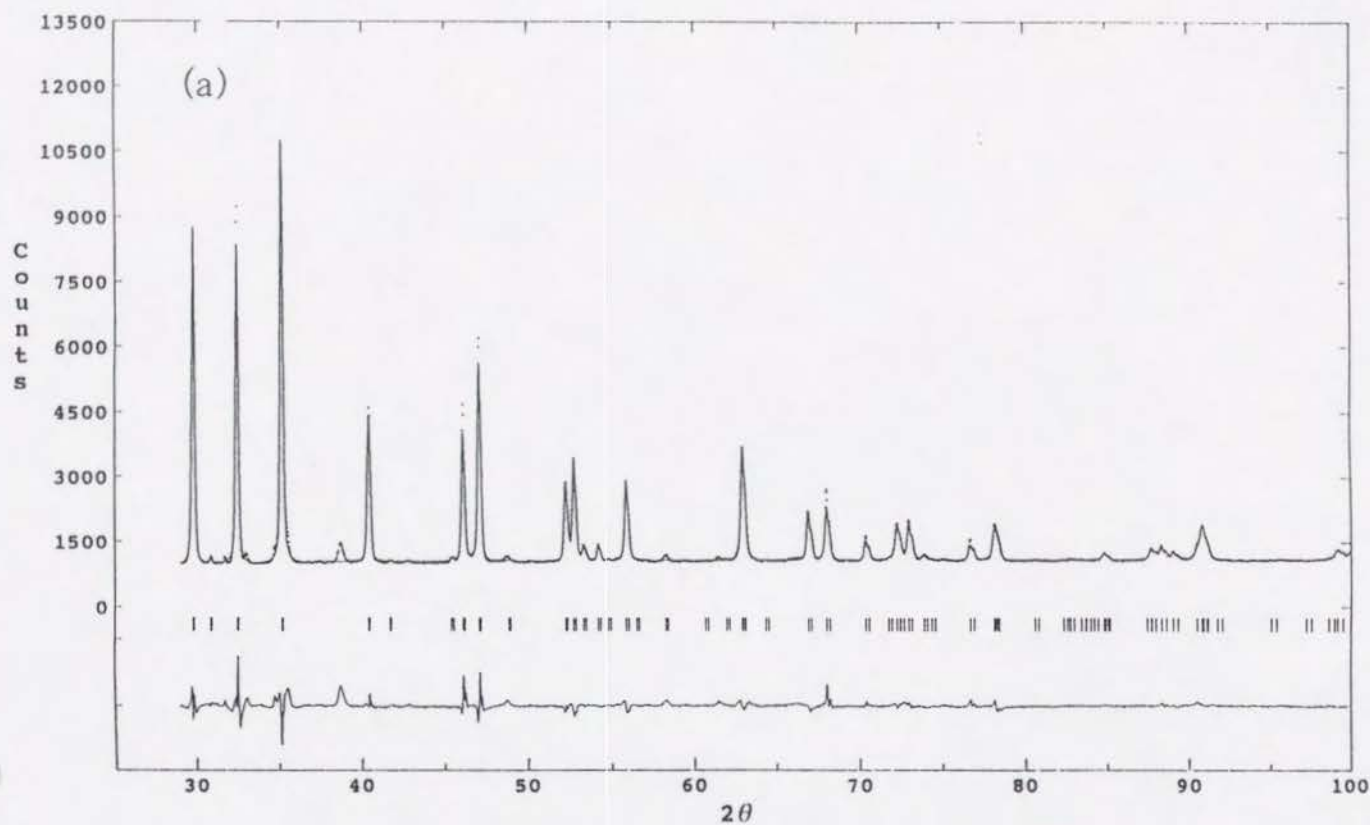


図5.7
 SrCu_2O_3 (a) と $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ (b) の粉末XRDリートベルト解析の結果

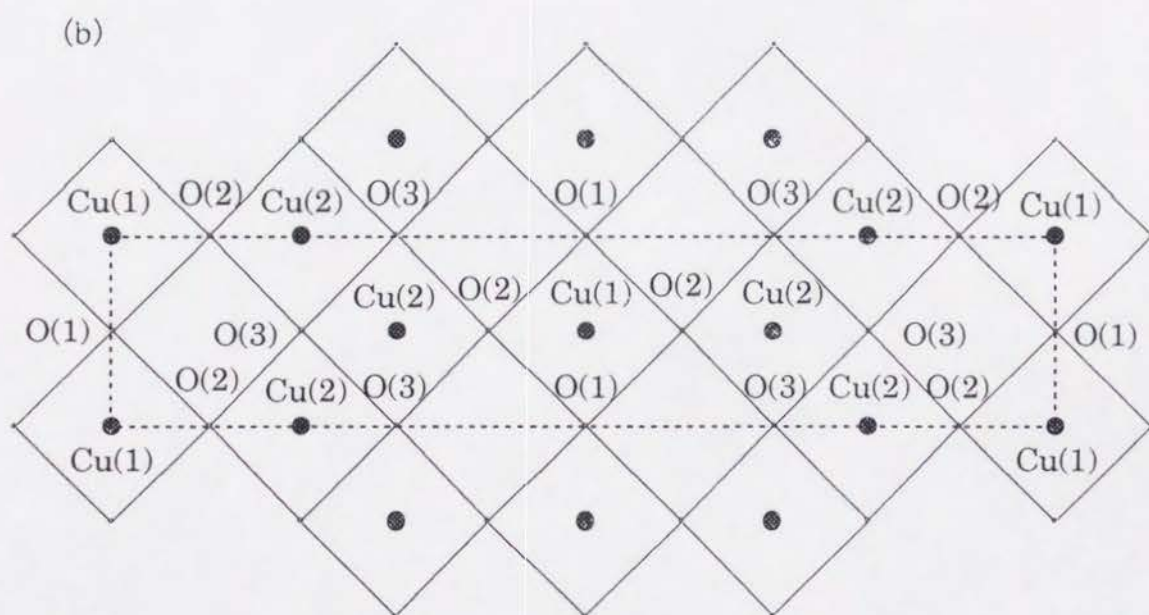
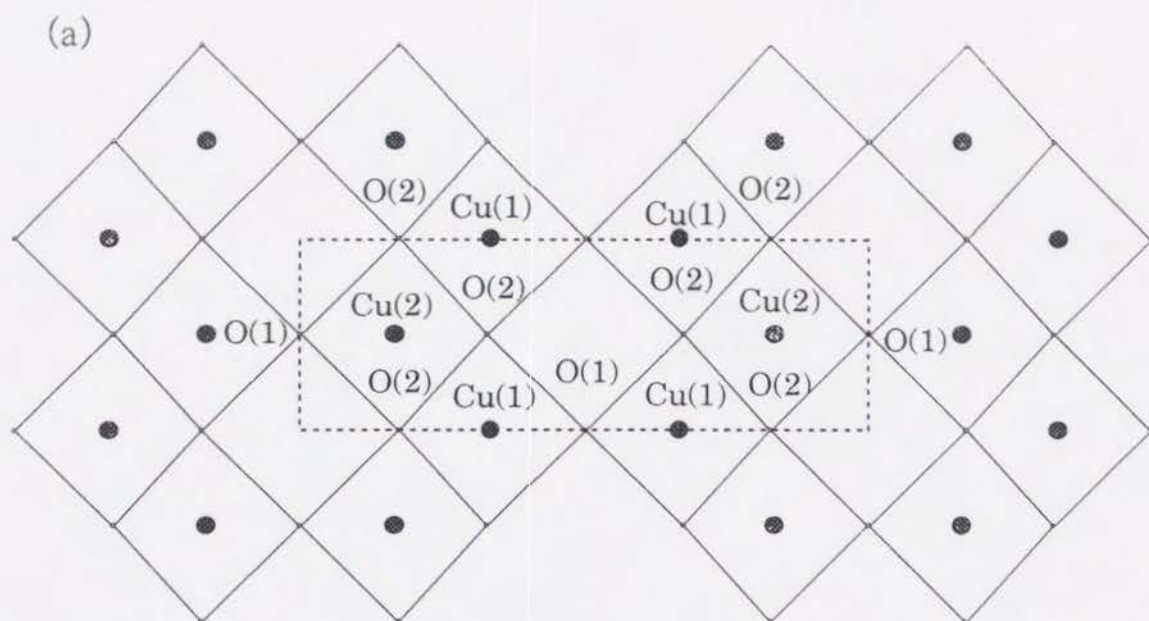


図5.8
 Cu_2O_3 格子 (a) と Cu_3O_5 格子 (b)

IL-SrCuO₂

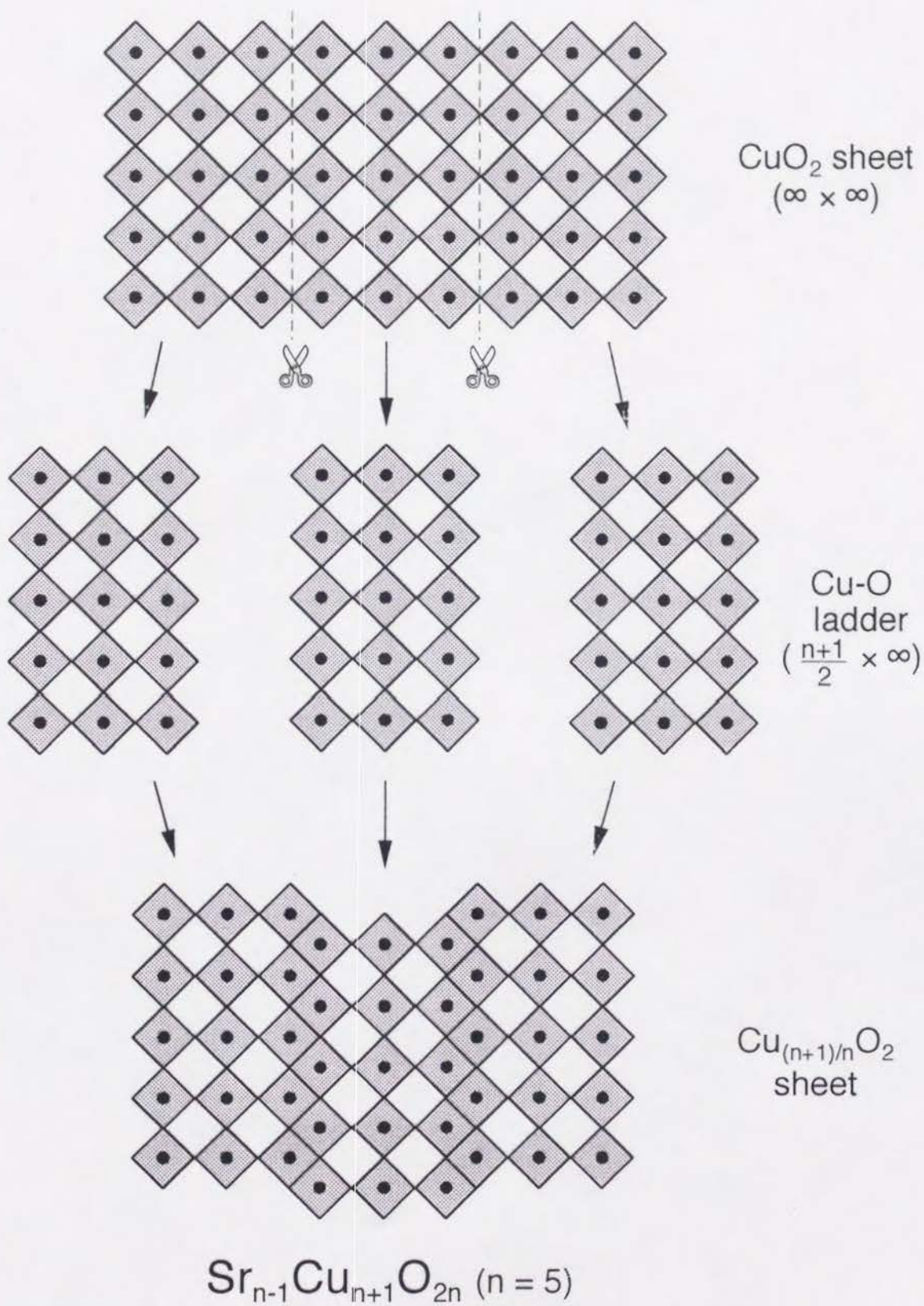


図5.9
Cu_{n+1}O_{2n}格子の形成

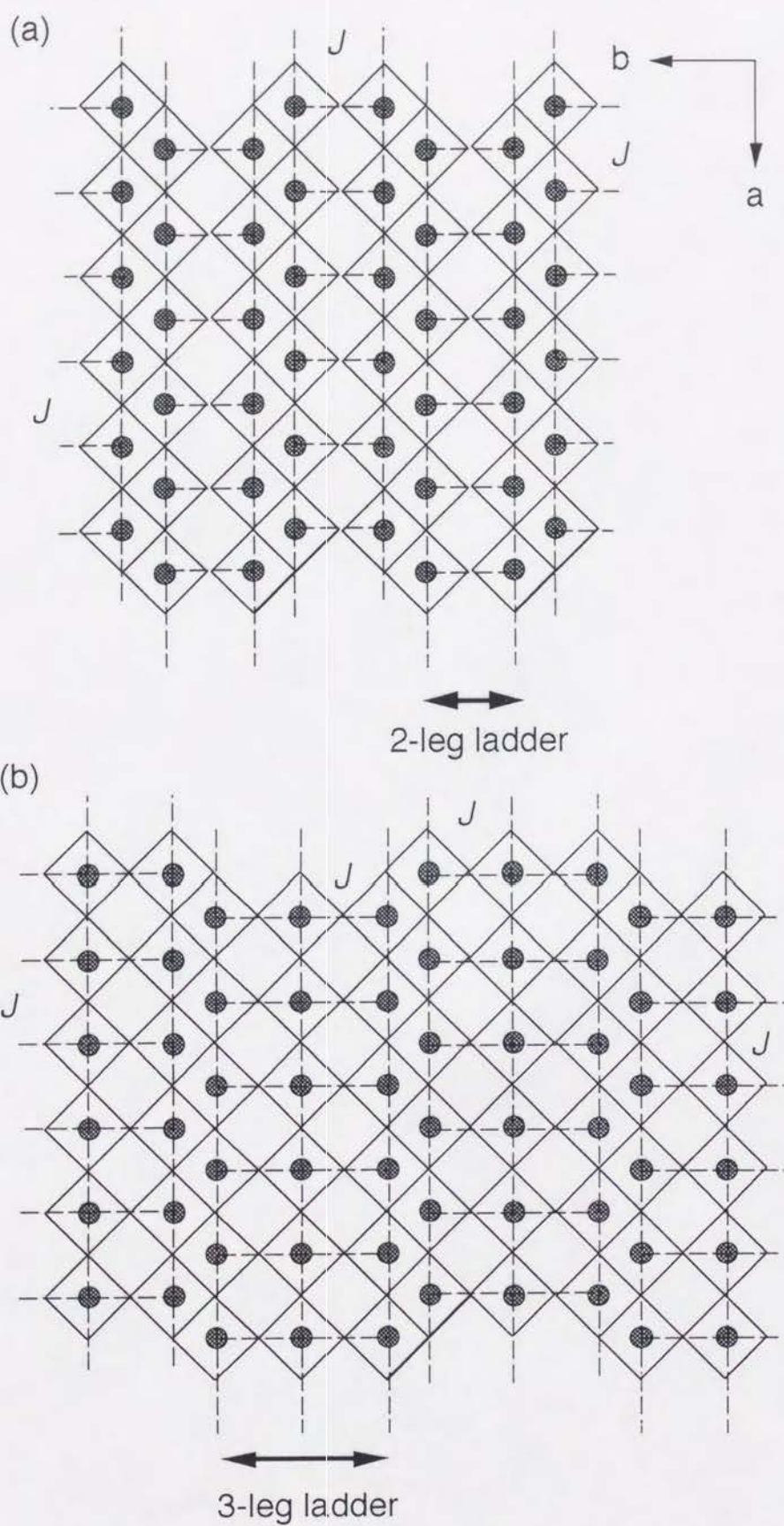


図5.10
 SrCu_2O_3 の二本足梯子格子と $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の三本足梯子格子

第6章 SrCu_2O_3 のスピンギャップと $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の磁気秩序

6. 1 はじめに

前章で議論したように、 SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ は二本足、三本足梯子格子のモデル物質である。Riceらによれば前者は $J/2$ 程度のスピンギャップを持ち、後者はギャップレスで基底状態はRVB状態であると予想される。さらにTroyerらはQTM (quantum transfer matrix)法を用いて二本足梯子の励起状態について数値計算を行い、帯磁率、NMRのスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を求めている。彼らの計算では帯磁率、縦緩和率はそれぞれ

$$\chi(T) \propto T^{-1/2} \exp(-\Delta/T)$$
$$\frac{1}{T_1} \propto [0.80908 - \ln(\omega_0/T)] \exp(-\Delta/T)$$

で与えられる。この章ではSQUIDによる静帯磁率測定を通して、 SrCu_2O_3 のスピンギャップについて議論する。また、大阪大学基礎工学部の石田らによって行われた ^{63}Cu NMRとコロンビア大学物理学科の児嶋らによる μSR の結果についても紹介する。NMR、 μSR は微視的な測定手段であり、帯磁率の測定と相補的である。

6. 2 静帯磁率の測定

図6.1は、SQUIDで測定した SrCu_2O_3 の帯磁率の5~650Kでの温度変化の様子である。1Tの磁場中で温度を下げながら測定した。データは $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ と比較しやすいようにCu 1molあたりの値にノーマライズしてある。点で示したのが実測値で、温度を下げていくと、帯磁率はスピンギャップ物質に特有の振る舞いを見せて指数関数的に急激に減少していくが、70K以下ではキュリー的な増加に転じている。20K以下のデータはキュリーワイスの式に温度に依存しない項をつけ加えた

$$\chi = \frac{9.86 \times 10^{-4}}{T + 2.03} - 4.05 \times 10^{-7} \text{ (emu / mol Cu)}$$

でよくフィッティングできる。キュリー定数と磁性原子の数 N の間には

$$C = \frac{N}{N_A} \mu_B^2 g^2 S(S+1)$$

の関係があり g 因子を2.0とすると、ここから Cu^{2+} イオンの0.26%がキュリー項を担っていることが分かる。また、漸近キュリー温度が-2.03Kと小さいことから不純物ス

ピン間の相互作用は弱く、このキュリー項は格子の不完全性のため、梯子端のCuサイトのスピンのフリーになっているために生じていると考えられる。キュリー項を差し引いたあとに、低温で温度に依存しない $-4.05 \times 10^{-7} \text{emu/mol Cu}$ の値が残った。これは内殻電子による反磁性とVan Vleck常磁性の和であると思われる。これらはどちらも $10^{-5} \text{emu/mol Cu}$ 程度と見積もれるので、観測された値は十分小さい。実験値からこれらのキュリー項と常磁性項を差し引くことで本質的なスピン帯磁率、 χ^{bulk} が求まる。こうして求めた χ^{bulk} の温度変化は図6.1に白丸でプロットしてある。これを図6.2にアレニウスプロットすると、 χ^{bulk} が温度に対してほぼ

$$\ln \chi^{\text{bulk}} = -320/T + \text{Const.}$$

と変化していることから、

$$\chi^{\text{bulk}} \propto \exp(-\Delta/T)$$

としたときの活性化エネルギー、すなわちスピンギャップの大きさを320Kと見積もることが出来る。さらにTroyerの関係式

$$\chi(T) \propto T^{-1/2} \exp(-\Delta/T)$$

でフィティングした図6.1の実線は、 $\Delta=420\text{K}$ として、よく実験値を再現している。

図6.3に同じ条件で測定した $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の帯磁率を点で示す。こちらでは指数関数的な振る舞いはなく、帯磁率は温度の減少と共に単調に減少し、低温でキュリー的に立ち上がっている。 SrCu_2O_3 の場合と同様にこのキュリー項を差し引いたのが図の白丸である。やはり、単調に減少し、低温でもかなり大きな帯磁率が残っている。これは、5Kにおいてもスピン系が磁場に反応する、すなわちスピンギャップが無いことを示している。さらに、低温部分を拡大すると約50Kに小さな極大があり、反強磁性的な秩序またはスピングラス的な静的状態の存在を示唆している。

J の値に大小のないスピン1/2ハイゼンベルグ反強磁性一次元鎖の帯磁率についてはBonnerとFisherのクラスター計算[6-1]があり、 $\frac{k_B T_{\text{max}}}{|J|} = 1.282$ の温度に $\frac{\chi_{\text{max}}}{Ng^2\mu_B^2} = 0.07346$ の大きさの極大を持ち、低温の極限では $\frac{\chi_{\text{max}}}{Ng^2\mu_B^2} \approx 0.05$ の有限の値を持つことが知られている。さらにHallによればこの帯磁率の振る舞いは $x = \frac{|J|}{k_B T}$ として、

$$\chi(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3}$$

($A=0.25$, $B=0.14995$, $C=3.0094$, $D=1.982$, $E=0.68854$, $F=6.0626$)でフィットできる[6-2]。こうした帯磁率に極大を持つ振る舞いはスピンギャップを持つスピニエル物質やハルデン物質にも共通であるのだが、 SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ では J の値

ピン間の相互作用は弱く、このキュリー項は格子の不完全性のため、梯子端のCuサイトのスピンのフリーになっているために生じていると考えられる。キュリー項を差し引いたあとに、低温で温度に依存しない $-4.05 \times 10^{-7} \text{emu/mol Cu}$ の値が残った。これは内殻電子による反磁性とVan Vleck常磁性の和であると思われる。これらはどちらも $10^{-5} \text{emu/mol Cu}$ 程度と見積もれるので、観測された値は十分小さい。実測値からこれらのキュリー項と常磁性項を差し引くことで本質的なスピン帯磁率、 χ^{bulk} が求まる。こうして求めた χ^{bulk} の温度変化は図6.1に白丸でプロットしてある。これを図6.2にアレニウスプロットすると、 χ^{bulk} が温度に対してほぼ

$$\ln \chi^{\text{bulk}} = -320/T + \text{Const.}$$

と変化していることから、

$$\chi^{\text{bulk}} \propto \exp(-\Delta/T)$$

としたときの活性化エネルギー、すなわちスピングャップの大きさを320Kと見積もることが出来る。さらにTroyerの関係式

$$\chi(T) \propto T^{-1/2} \exp(-\Delta/T)$$

でフィティングした図6.1の実線は、 $\Delta=420\text{K}$ として、よく実験値を再現している。

図6.3に同じ条件で測定した $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の帯磁率を点で示す。こちらでは指数関数的な振る舞いはなく、帯磁率は温度の減少と共に単調に減少し、低温でキュリーの的に立ち上がっている。 SrCu_2O_3 の場合と同様にこのキュリー項を差し引いたのが図の白丸である。やはり、単調に減少し、低温でもかなり大きな帯磁率が残っている。これは、5Kにおいてもスピン系が磁場に反応する、すなわちスピングャップが無いことを示している。さらに、低温部分を拡大すると約50Kに小さな極大があり、反強磁性的な秩序またはスピングラス的な静的状態の存在を示唆している。

J の値に大小のないスピン1/2ハイゼンベルグ反強磁性一次元鎖の帯磁率についてはBonnerとFisherのクラスター計算[6-1]があり、 $\frac{k_B T_{\text{max}}}{|J|} = 1.282$ の温度に $\frac{\chi_{\text{max}}}{Ng^2 \mu_B^2} = 0.07346$ の大きさの極大を持ち、低温の極限では $\frac{\chi(0)}{Ng^2 \mu_B^2} \approx 0.05$ の有限の値を持つことが知られている。さらにHallによればこの帯磁率の振る舞いは $x = \frac{|J|}{k_B T}$ として、

$$\chi(T) = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3}$$

($A=0.25$, $B=0.14995$, $C=3.0094$, $D=1.982$, $E=0.68854$, $F=6.0626$)でフィットできる[6-2]。こうした帯磁率に極大を持つ振る舞いはスピングャップを持つスピンパイエルス物質やハルデン物質にも共通であるのだが、 SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ では J の値

が大きく、650K以下の測定では帯磁率の極大を確認することはできなかった。しかし、BonnerとFisherの結果からは $\frac{\chi_{\max}}{\chi(0)} \approx 1.47$ であるのに対し、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ では $\frac{\chi(650\text{K})}{\chi(5\text{K})}$ がすでに2以上になっており、この物質の帯磁率の温度変化が単純なスピン1/2ハイゼンベルグ反強磁性鎖とは異なっていることがわかる。

6. 3 ^{63}Cu NMRの測定

NMRは原子核スピンとの相互作用を通じて電子スピン系や格子系の局所的な静的、動的な性質を調べる測定手段である[6-3]。帯磁率の測定が不純物をも含めた試料全体の情報しか与えないのに対して、NMRでは問題とする相の、しかも特定のサイトを占める核種が感じる磁場についての情報を得ることができる。ここでは大阪大学基礎工学部の石田らによって行われた ^{63}Cu NMRの測定[6-4]について引用する。

静的な外部磁場 H_0 中にスピン I を持つ原子核を置くと、そのエネルギー準位は $(2I+1)$ 個の等間隔のレベルにゼーマン分裂する。 H_0 の方向を z 軸にとると、それぞれの準位のエネルギーは

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 = -\gamma_n \hbar H_0 I_z$$

である。ここで γ_n は核スピンの回転磁気比で、陽子においては 2.675×10^8 (rad sec⁻¹T⁻¹)である。 I_z の許される値は $I, I-1, I-2, \dots, -I$ であるから、その間隔は $\gamma_n \hbar H_0$ となる。それぞれの準位の占有率はボルツマン分布で与えられる。また、核スピンの磁気モーメントは z 軸の周りを角速度 $\omega = \gamma_n H_0$ でLarmor歳差運動する。核スピンを複数含む実際の系では個々の磁気モーメントの合計が全体としての磁化になり、温度 T 、磁場 H_0 での熱平衡状態は、 M_0 を核スピンによる z 軸方向の磁化、 C をキュリー一定数として、

$$M_0 = \chi H_0 = \frac{CH_0}{T}$$

である。磁気モーメントは xy 平面に対しては均等に分布しており、面内での正味の磁化は存在しない。

ここで $\hbar\omega = \gamma_n \hbar H_0$ のエネルギーを持つ、角運動量 $\omega = \gamma_n H_0$ 、振動数 $\nu = \frac{\gamma_n H_0}{2\pi}$ の回転磁場を静磁場に対して垂直に作用させると共鳴が起こり、それぞれの核スピンは量子化された別の状態へと遷移し、全体としての磁化は、 $\omega = \gamma_n H_0$ で回転しな

がらxy平面へと倒れていく。この時、核スピン系は元の熱平衡状態からはずれていくので、回転磁場を止めると、今度は格子系と相互作用して、振動磁場がないときの熱平衡状態、即ち元々のLamor歳差運動の状態へ向かって

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$$

の速さで緩和していく。ただし M_z は非平衡状態での核スピンによる磁化のz軸成分である。ここで、 T_1 を縦緩和時間、またはスピン-格子緩和時間と呼ぶ。また緩和時間の逆数を緩和率と呼ぶ。実際には核磁気 \mathbf{M} は静磁場 \mathbf{H}_0 から偶力 $\gamma_n \mathbf{M} \times \mathbf{H}_0$ を受けており、磁化のz軸成分の変化はこれによるものとの合計で、

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma_n (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0)_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

となる。

xy平面内に磁場がない場合、磁化の横成分の熱平衡状態は0であるので、もし M_{xy} が0でないなら、上記の場合と同様に

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma_n (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0)_{x,y} - \frac{M_{x,y} - 0}{T_2}$$

で0に向かって緩和する。この時の緩和は核スピン間のエネルギーのやり取りによって起こるので、 T_2 を横緩和時間、またはスピンスピン緩和時間と呼ぶ。

図6.4に本研究で使用したNMR装置の概要を示す。11Tの静磁場を発生する超伝導磁石の中に、これとは垂直に置かれたコイルがある。ここに高周波をかけ、x方向に振動する磁場($2H_1 \cos \omega t, 0, 0$)をつくる。これは反対向きの二つの回転磁場($H_1 \cos \omega t, H_1 \sin \omega t, 0$)と($H_1 \cos \omega t, -H_1 \sin \omega t, 0$)の和と考えることが出来るが、後者は正のヘリシティを持つため、共鳴には関与しない[6-5]。すなわち、回転磁場($H_1 \cos \omega t, H_1 \sin \omega t, 0$)を与えたのと同じことになる。このコイルの中に試料を入れるのだが、シグナルの検知にも同じコイルを用いるため、振動磁場を与えながら応答を観測することは出来ない。このため、実際の測定には次に述べるパルス磁場スピネコー法を用いる。

T_2 を測定するには、まず、静磁場 \mathbf{H}_0 中で熱平衡状態にある系に、磁化がxy面内に向くまで振動磁場をかける。この時間は2~200 μ sという短時間で、この振動磁場を90°パルスと呼ぶ。全体としての磁化はxy面内で回転するのだが、各々のスピンは I_z の値によって異なる角速度を持っているため、あるスピンは進み、あるスピンは遅れ、すぐに位相がずれて、正味の磁化もゼロになる。ところが時間 τ 後に今度は180°パルスをかけると、それぞれのスピンのz軸に対して反対側に回り、今度は段々と位相がそろってきて、180°パルスから τ 後に再び正味の磁化 M_{xy} が観測さ

れる。これがスピンエコーである。このようにして、最初の 90° パルスから 2τ ごとに 180° パルスをかけ続けると、 2τ 間隔でシグナルが出るのだが、横緩和のため、その強度は T_2 の値に応じて指数関数的に減少していく。この強度を時間に対してプロットして T_2 を見積る。スピンエコー測定の様子を図6.5に示す。

T_1 を求めるにもパルス磁場を用いる。同じくまず 90° パルスをかけ、 z 軸方向の磁化をゼロにする。この磁化は T_1 の値に応じた速さで M_0 へと緩和するのだが、この途中で 90° パルスをかけると、その瞬間の M_z に等しい磁化が xy 平面に現われる。ここでスピンエコー行って M_{xy} を求め、最初の 90° パルスから次の 90° までの時間に対して M_{xy} の大きさをプロットすることで T_1 を見積ることが出来る。

本研究で問題になるのは、電子スピン系の振る舞いである。電子スピン角運動量と軌道角運動量は、いろいろな相互作用を通して核位置に余分の静磁場 ΔH をつくる。 $K = \Delta H/H_0$ をナイトシフトと呼び、これは電子スピン角運動量と軌道角運動量によるものの和である。このうち軌道角運動量によるものはVan Vleck帯磁率を与え、温度に依存しない。このためナイトシフトの温度変化を調べると、電子スピン系の静帯磁率の振る舞いの様子を知ることが出来る。

核スピン系の縦緩和は、熱的に揺らいでいる電子スピン系との相互作用によって、量子化された状態の占有率が変化することで起こる。守谷らによると、縦緩和率は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_e k_B T}{\mu_B^2} \sum_q |A_q|^2 \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im} \chi(q, \omega)}{\omega} \quad (A_q \text{ は形状因子})$$

で与えられ、電子スピンの動的帯磁率 $\chi(q, \omega)$ の $\omega=0$ の極限を q で積分したものと結びついている[6-6]。このため、 $1/T_1$ の温度変化を調べることで、スピン系の熱的な振る舞いについての情報が得られる。

本研究では11Tの磁場中で固めた粉末試料について測定を行った。電子軌道に異方性があるため、こうすることで試料の c 軸方向をそろえることが出来る。これは、 c 軸方向と ab 面内のナイトシフトの違いが平均化されてピークがブロードになるのを防ぐためである。Cuサイトに電場勾配があるため、四重極相互作用を受けて、 $I_z = -3/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow 1/2$, $1/2 \leftrightarrow 3/2$ の三つのエネルギー幅に違いが生じ、 SrCu_2O_3 のNMRスペクトルには3本のピークが観測されたが、中心の $I_z = -1/2 \leftrightarrow 1/2$ のピークから T_1 を見積った。

図6.6は $6 \cdot 2$ で見積られた χ^{bulk} に対してNMRのナイトシフトをプロットし

た K - χ プロットである。ナイトシフトは温度に依存するスピン磁化率と温度に依存しないVan Vleck常磁性によるものの和であり、 χ^{bulk} に対してリニアに変化しているのは、静帯磁率におけるキュリー項の見積が正しいことを意味している。ここでは

$$K_c = -120 \times 10^3 \times \chi^{\text{bulk}} + 1.3 \text{ (\%)}$$

$$K_{\text{ab}} = 48 \times 10^3 \times \chi^{\text{bulk}} + 0.29 \text{ (\%)}$$

の関係があり、ここから電子スピンによる超微細場の大きさがそれぞれ

$$A_c = -120(\text{kOe}/\mu_B), A_{\text{ab}} = 48(\text{kOe}/\mu_B)$$

また、軌道によるシフトが

$$K_{\text{orb } c} = 1.31(\%), K_{\text{orb } \text{ab}} = 0.29(\%)$$

であることがわかる。これらの値は超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のものと近い[6-7]。

次に、図6.7に縦緩和率 $1/T_1$ の温度変化をアレニウスプロットする。ここから見積ったスピングャップの大きさは680Kである。また、このデータをTroyerの関係式

$$\frac{1}{T_1} \propto [0.80908 - \ln(\omega_0/T)] \exp(-\Delta/T)$$

でフィットした結果が図6.8である。ここからは $\Delta = 700\text{K}$ となる。

図6.9は振動磁場の周波数を115.1MHzに固定し、静磁場の強さを変化させて得た $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ のNMRスペクトルである。 ^{63}Cu によるピークと ^{65}Cu によるピークが混在しているが、このうち ^{65}Cu のものに注目すると、二種類のサイトがあることがわかる。これは、三本足梯子の中心の足と端の足に対応していると思われ、両サイトで電場勾配の違いがあることを表わしている。しかし、 $I_z = -1/2 \leftrightarrow 1/2$ に対応するセンターピークは重なっており、ナイトシフトは両サイトで等しいので、磁氣的性質は等しいと思われる。

$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の $1/T_1$ の温度変化を比較のため SrCu_2O_3 のものと一緒に図6.10にプロットするが、両者の振る舞いは大きく違っている。 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の $1/T_1$ は大きく、磁氣的相関の強さを示している。さらに、温度が低くなるに連れて発散しており、低温で何らかの静的な状態が生じて緩和が速くなっている事を示唆している。これより低温では T_1 が短すぎて測定不可能であった。

静帯磁率、縦緩和率の温度変化から SrCu_2O_3 には大きなスピンギャップがあり、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ はギャップレスであることがわかった。スピンギャップが存在するには基底状態が非磁性で、時間的にも揺らいでいることが必要である。これに対して $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ には NMR、帯磁率から低温で何らかの静的な状態が生じている様に見える。ここでは、コロンビア大学物理学科の児嶋らによって行われた μ SR による微視的観測[6-8]で両者の基底状態を調べた結果を紹介する。 μ SR は NMR に比べて時間分解能が高く、特に NMR では T_1 が短すぎて調べられなかった低温での $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の磁性についての情報を得ることができた。

μ SR はミュオンスピンとそのまわりの局所的な磁場の相互作用を利用した磁氣的測定手段である[6-9]。ミュオンは π 中間子の崩壊によって得られる寿命 $2.2\mu\text{sec}$ の不安定粒子で、陽子の $1/6$ の質量とスピン $1/2$ 、そして $\gamma_\mu = 2\pi \times 13.554 \times 10^3$ ($\text{Oe}^{-1}\text{sec}^{-1}$) の大きな回転磁気比を持っている。また、

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$$

の崩壊仮定によって発生したミュオンは、運動量方向に完全に偏極している。このミュオンが試料に入射し、格子間で静止すると、今度は局所磁場を感じ、最初に向いていた方向と磁場方向との角度を保ったままで Larmor 歳差運動を始める。やがて寿命を迎えたミュオンは崩壊するのだが、そのときにスピンの向いていた方向に陽電子を放出する。つまり、この陽電子を捕えることで、ミュオンの歳差運動の様子がわかるわけである。試料中に磁気秩序があり、局所磁場が均一である場合には、それぞれのミュオンが同じ振動数で歳差運動するため、偏極率が時間的に振動する、いわゆるスピン回転が観測される。

μ SR の測定には外部磁場は必要ではない。ここが NMR との大きな違いである。ゼロ磁場中での緩和については μ SR の実験が始まる以前に久保と鳥谷部による研究[6-10]があり、それによると、試料中に磁性原子が密に存在し、ガウス分布

$$f(H_i) = \frac{\gamma_\mu}{(2\pi)^{1/2} \Delta} \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2 H_i^2}{2\Delta^2}\right)$$

を持つ、不均一で静的な内部磁場があるとき、緩和関数は

$$G_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - \Delta^2 t^2) \exp\left(-\frac{\Delta^2 t^2}{2}\right)$$

で与えられる。ここで、 Δ/γ_μ (Oe) が局所磁場の大きさを表わす。 μ SR においては

この緩和関数そのままミュオンの偏極率になる。この関数は、 $\Delta \cdot t = \sqrt{3}$ で最小値0.036を取り、その後1/3まで回復するという、非常に特徴的な形をしている。一方内部磁場が時間的に揺らいでいる場合、スピン系は、揺らいだ瞬間の偏極を $G_z(0)$ とした所から再び上式に従った緩和を繰り返す。この結果、緩和率は減少し、関数形は指数関数になる。これらの関数形を図6.11に示す。ただし、 τ は揺らぎの起こる間隔（1/振動数）で、これが小さいほど内部磁場ははげしく揺らいでいることになる。

磁性原子が希釈で、内部磁場の分布がローレンツ関数

$$f(H_i) = \frac{a}{a^2 + \gamma^2 H_i^2}$$

で表わせる場合には、緩和関数は

$$G_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - at)\exp(-at)$$

となる。また、磁場の揺らぎが大きい場合には、緩和関数は

$$G_z(t) \propto \exp(-\sqrt{\tau}t)$$

となることがわかっている。

内部磁場が静的か動的かは、スピンの偏極方向に平行な磁場中（縦磁場中）の実験で確かめられる。静的な場合、縦磁場をかけると、ミュオンは局所磁場と外部磁場の合成磁場の方向を軸として歳差運動する。このため、有効磁場の大きさに応じて偏極率の振動（スピン回転）が短時間観測され、その後、縦磁場の値と局所磁場の値の比で決まる一定値に落ち着く。一方内部磁場が揺らいでいる場合には、偏極の振動は観測されず、指数関数的に緩和する。これらの様子を図6.12に示す。

本研究で使用した μ SRの測定系は図6.13の通りである。 π 中間子の線源として加速器を使用することが必要であり、測定はバンクーバーのTRIUMFで行った。ミュオンは一つずつ発生し、その間隔は寿命に比べて十分に長い。ミュオンが試料直前に取付けた検出器を通過した瞬間、観測系の時計がスタートする。ビーム方向に偏極したミュオンは試料内で向きを変え、その崩壊の際に放出された陽電子を試料の前後に置かれた検出器で検知する。前後のカウント数の差から偏極率が求められる。試料は一つ50から150mgのペレットを総量約500mgになるように複数個用意し、銀の板にグリースで張り付けて測定した。

始めに極低温での両者のゼロ磁場 μ SRのスペクトルを図6.14に示す。3本足梯子格子を持つ $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ のスピン偏極率は0.6 μ sで極小を持った後増加に転じ、1/3程度

まで回復している。これは久保-鳥谷部緩和関数に特徴的な振る舞いであり、試料中にガウシアン的な分布を持つ静的な内部磁場が存在していることを示している。しかしながらスピン回転はなく、内部磁場は均一ではない。さらに、久保-鳥谷部緩和関数でフィッティングすることで、内部磁場の大きさの程度であるガウシアン幅を見積ることが出来る。図6.15はこうして求められたガウシアン幅の温度変化の様子である。図を見ると、約50Kから内部磁場が急速に成長している様子がわかる。これが静帯磁率で見たカスプに対応しているとおもわれる。この内部磁場が本当に静的なものかどうかを確かめるために縦磁場中での測定を行った。図6.1.6の $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の縦磁場 μSR の結果中、2kGの場合に注目すると、0.8 μs ほどスピン回転が観測された後に偏極率は一定になっている。これで $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の内部磁場が揺らいでいないことが改めて確認された。

一方、二本足の SrCu_2O_3 の結果はこれとは対照的である。図6.14のゼロ磁場 μSR のスペクトルを見ると、偏極率は時間と共に指数関数的に減少し、その緩和は大変遅い。これは内部磁場が時間的に揺らいでいて、その空間的広がり小さいことを示している。図中実線はローレンツ関数的な内部磁場の広がりを持った希釈磁性体に特徴的な緩和関数型である

$$G_z(t) \propto \exp(-\sqrt{\tau}t)$$

によるフィッティングである。これがよく合うことから内部磁場の元となる磁性原子は希釈であることがわかる。これは、 SrCu_2O_3 自体は全くの非磁性で、格子の不完全性による梯子端のスピン1/2が内部磁場を担っていると考えことで説明できる。この結果は、 Cu^{2+} イオンの0.26%がキュリー項を担っているという帯磁率の解析結果ともよくあっている。

6. 5 考察

以上のように静帯磁率と $^{63}\text{CuNMR}$ の測定結果から、 Cu^{2+} （スピン1/2）ハイゼンベルグ二本足梯子格子を持つ SrCu_2O_3 が理論通りスピンギャップを持つことが明らかになった。また、 μSR の結果からこの物質の基底状態は非磁性で時間的に揺らいでおり、スピンギャップ物質の特徴である一重項スピン液体状態の条件を満たしている。しかし、静帯磁率から見積もられたスピンギャップの値と $^{63}\text{CuNMR}$ から

のものは大きく異なっている。

磁場に垂直な動的帯磁率の虚部と T_1 は守谷の関係式で結びついており、一般的な反強磁性体においては T_1 に関与するのは $q = \frac{2\pi}{2a}$ 付近の励起である。ところがこの SrCu_2O_3 ではギャップが大きすぎ、100MHz程度の振動磁場では $q = \frac{2\pi}{2a}$ のスピン波を励起することが出来ず、従って T_1 に関与するのは $q=0$ 付近の励起であるということが Troyer らによって指摘されている。だとすれば静帯磁率と T_1 から求められたギャップの大きさは等しくならねばならない。銅酸化物超伝導体の CuO_2 面では J の値が1300K程度であることが知られており、結合の類似性から梯子内でも同程度の相互作用があるとすれば、スピングャップの大きさとして期待される $J/2$ は650Kとなる。 $1/T_1$ の温度変化から見積もられた値はこれと良い一致を示すが、帯磁率から求められた値はかなり小さい。このことが本質的なものなのか、測定上の問題によるものなのかは、中性子非弾性散乱の実験で直接スピングャップを観測することで確かめる必要がある。

同じくスピングャップを持つ交替ハイゼンベルグ鎖の帯磁率については Bonner らによる数値計算[6-11]と Hatfield によるその結果のフィッティング[6-12]があり、二種類の反強磁性相互作用の比、 $\alpha = \frac{J_2}{J_1}$ に応じて B~F の定数を変えることで関係式

$$\chi(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3}$$

を用いることができるとされている。Dagotto らによって梯子格子のモデル物質としてあげられていた $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ はこれまでに結晶構造には二量体化が無いにも関わらず、帯磁率は $J_1 = 11.3\text{meV}$ (131K)、 $J_2 = 7.9\text{meV}$ (92K)、すなわち $\alpha = 0.7$ の交替ハイゼンベルグ系の様に振る舞うことが報告されていた。しかしこの物質についても最近、帯磁率のデータを見直し、 $J = 7.76\text{meV}$ (90.0.K)、 $J' = 7.82\text{meV}$ (90.7K) の梯子格子として解析できること[6-13]が明らかとなった。また、中性子非弾性散乱の実験から確かにスピングャップを持ち、その大きさが約3.7meV (43K) であること[6-14]も報告されている。

μSR の測定結果は二本足梯子格子の SrCu_2O_3 と三本足の $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ で対照的である。後者には50K以下の低温で何らかの静的な状態があるが、スピン回転が観測されていないことから内部磁場には分布があり、これは、反強磁性的な短距離秩序、またはスピングラス的な状態である。1章で議論したとおり、真の一次元磁性体の基底状態はネールオーダーではありえず、RVBであるかというのが定説であり、また

WhiteらのDMRG法による数値計算の結果も $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の基底状態はRVBだと予言している。 μSR で観測されたこの静的な内部磁場が反強磁性秩序ならば、不完全な一次元性によるものであると考えられる。一次元系の Sr_2CuO_3 、二次元の $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ にもそれぞれ5K、540K以下で反強磁性秩序が生じており[7-15]、やはり低次元性が破れている。これらは $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ と同じく CuO_4 正方形を基本とする物質で、一次元鎖の Sr_2CuO_3 から三本足梯子の $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ 、二次元 CuO_2 面を持つ $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ へと次元性が強まるにつれて転移点があがっている事実は、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ が一次元系と二次元系をつなぐ物質である証拠として興味深い。

スピングラスは転移点以下でスピン系が秩序配列を持たずに運動を止める現象で、統計力学的な研究から、スピン間の相互作用に強磁性と反強磁性のフラストレーションが存在する場合に起こることがわかっている[7-16]。代表的なスピングラス物質である $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ などの希釈磁性体においては、磁性原子の局在したスピン間の相互作用は主に伝導電子を介したRKKY相互作用であり、距離によって J の値が強磁性的、反強磁性的の間を振動するため、フラストレーションが起こる。 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ においては5章で議論したように梯子間にスピンのフラストレーションがあり、これが原因となってスピングラスが起こるとも考えられる。

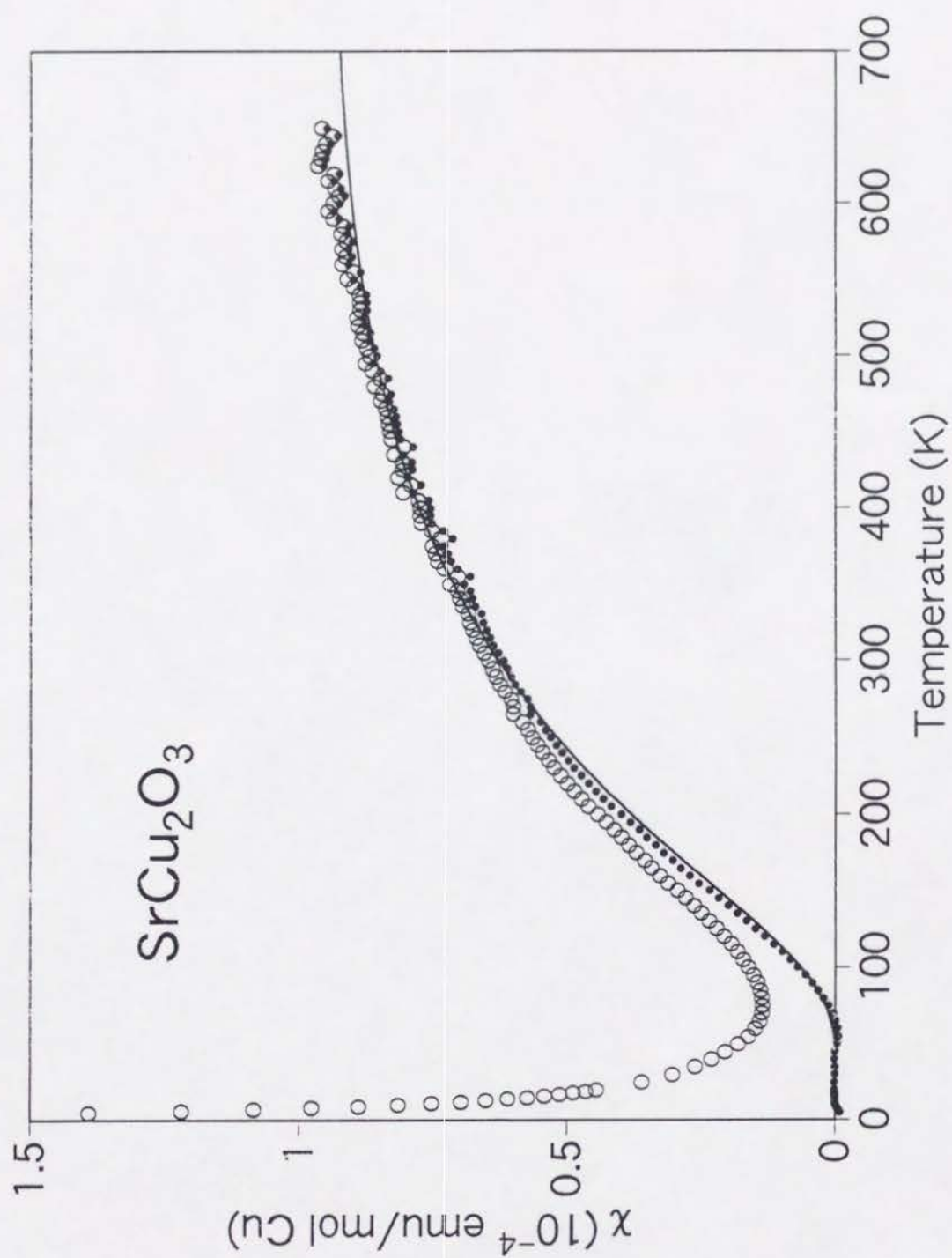
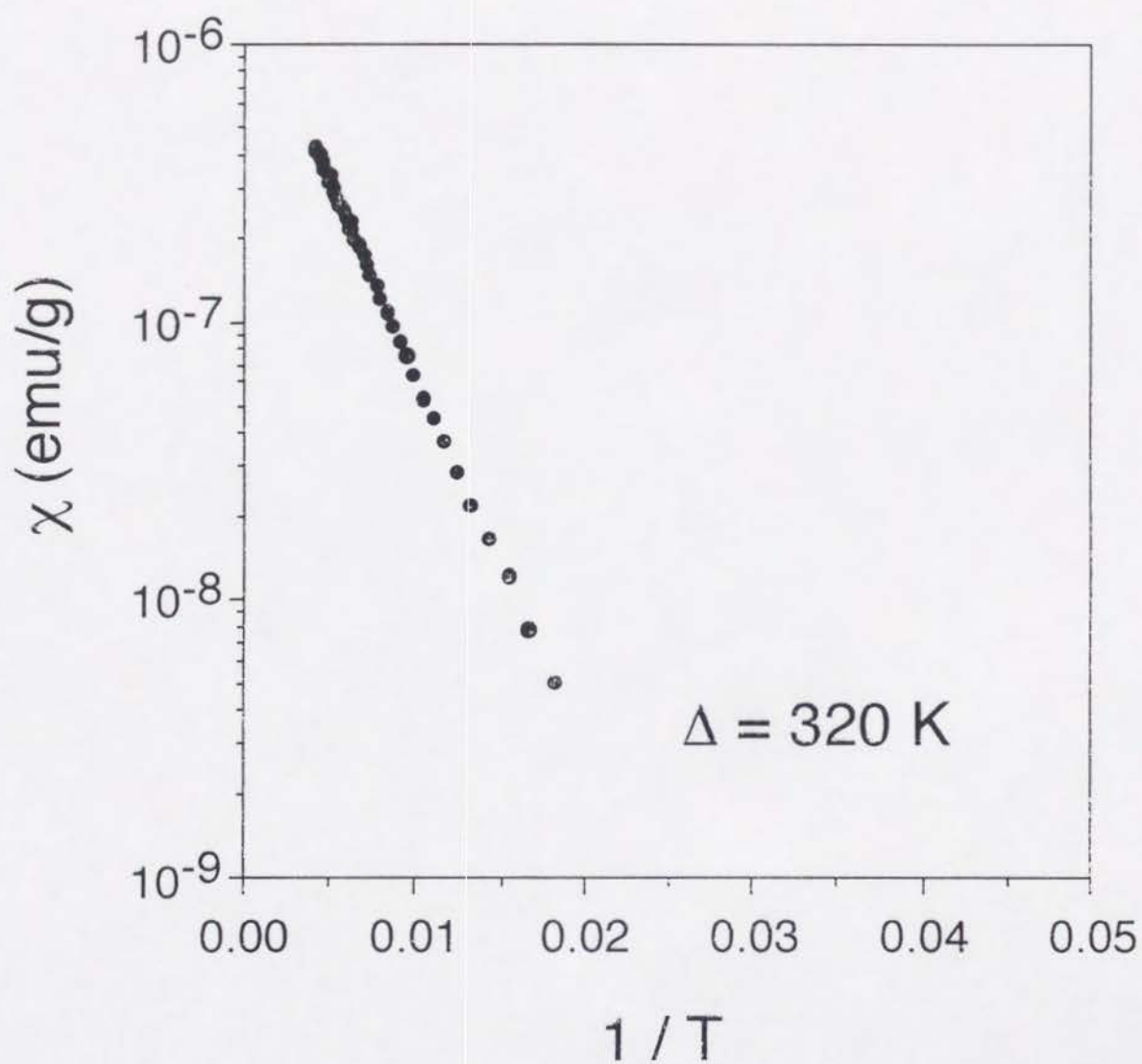


図6.1
 SrCu_2O_3 の帯磁率の温度変化



$$\chi \propto \exp(-\Delta / k_B T)$$

$$\ln \chi = -\Delta / k_B + \text{Const}$$

図6.2
 SrCu_2O_3 帯磁率温度変化のアレニウスプロット

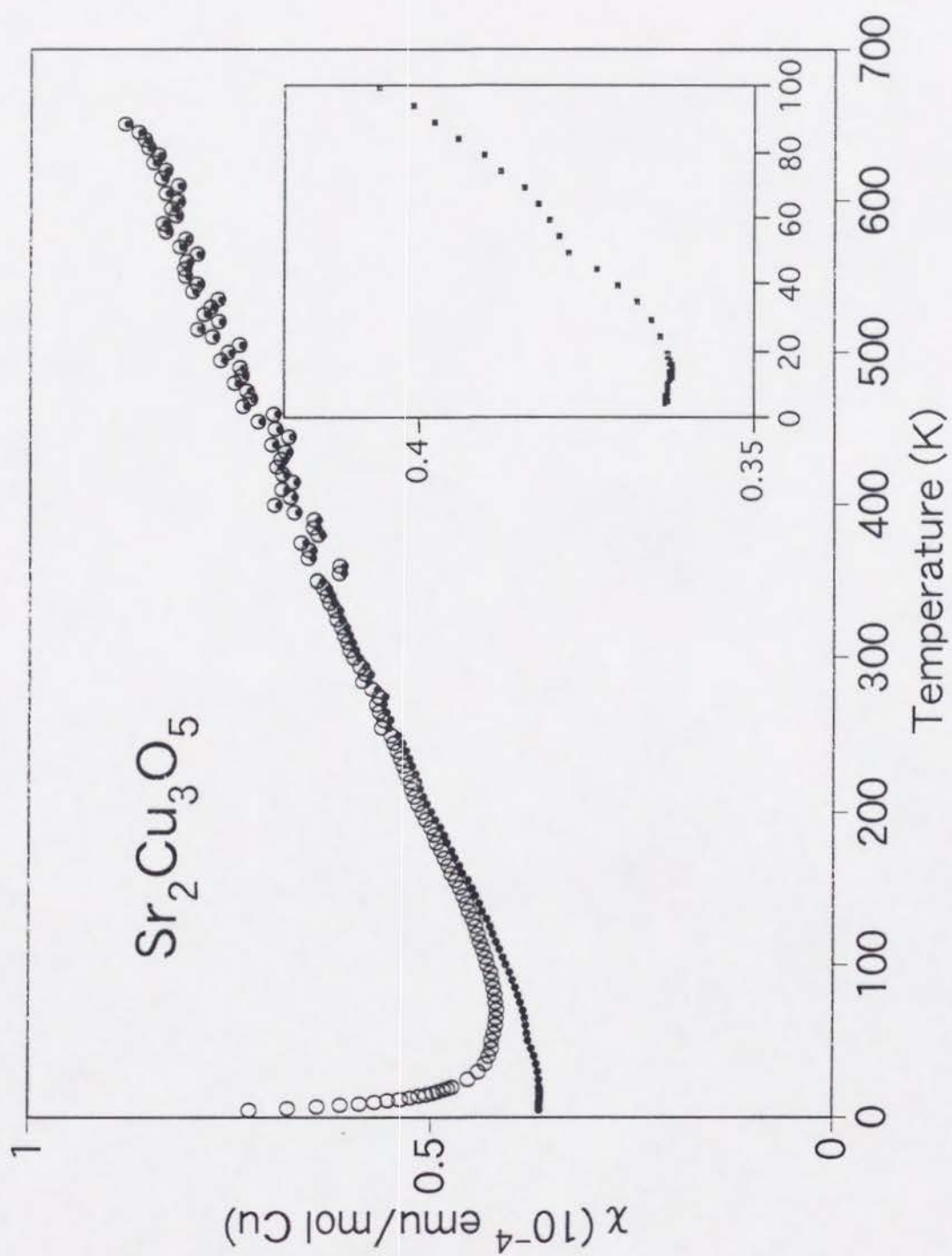


図6.5
 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の帯磁率の温度変化

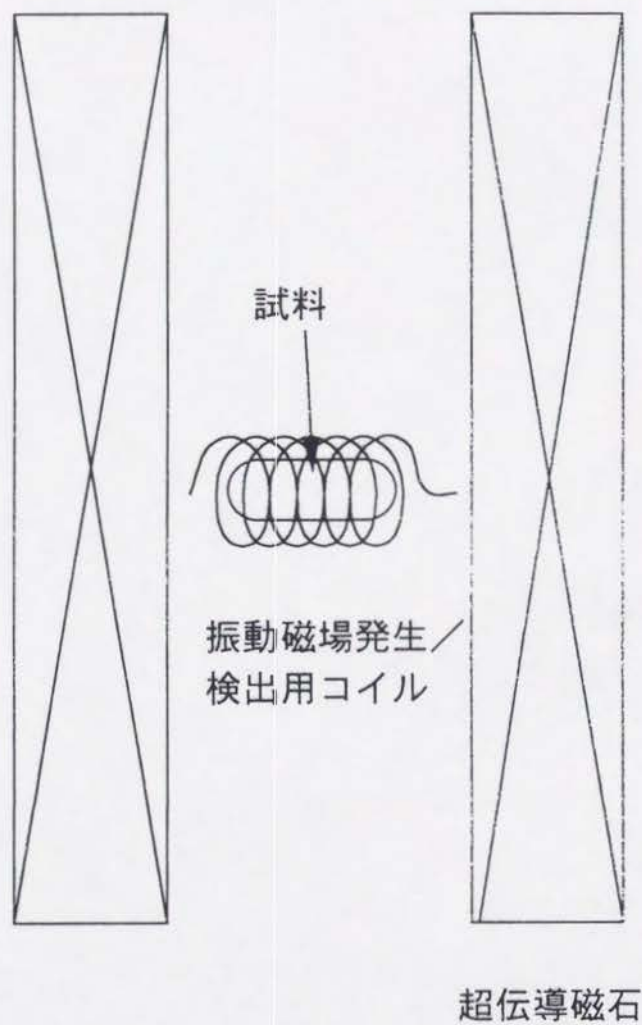


図6.4
核磁気共鳴 (NMR) 測定装置の概要

90° パルス 180° パルス エコー

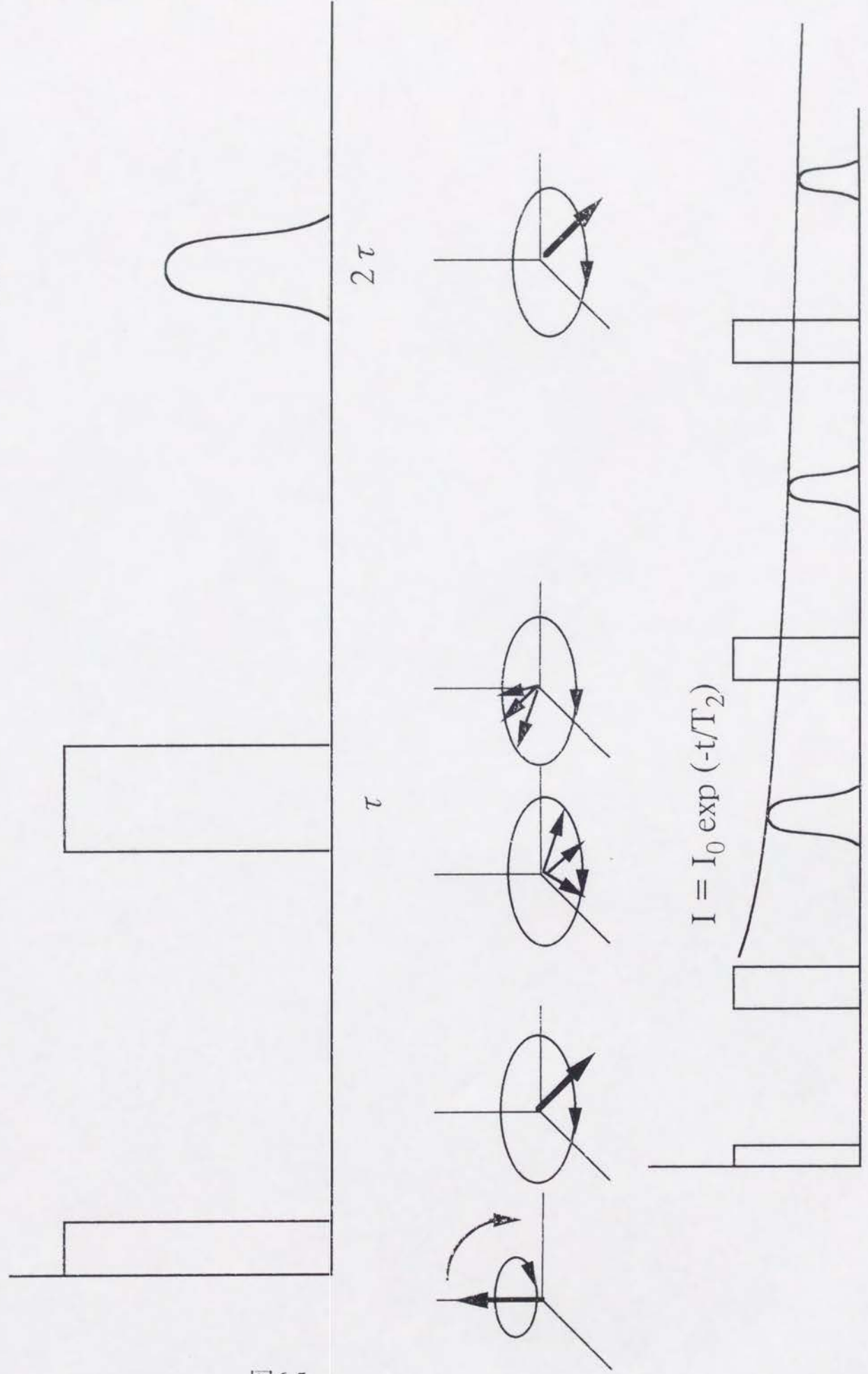


図6.5
パルス磁場スピネコー法

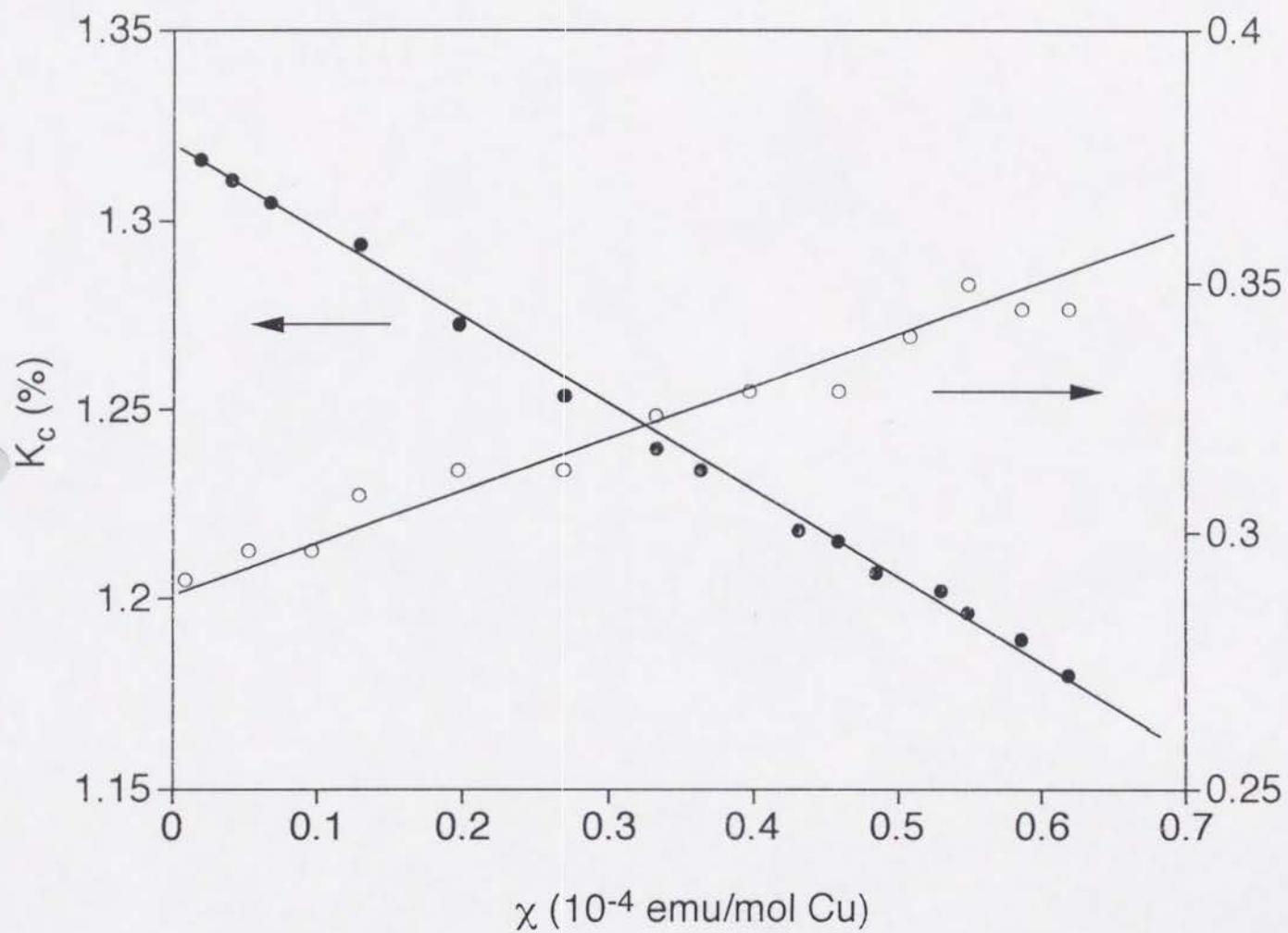


図6.6
 SrCu_2O_3 のK- χ プロット

T_1 of ^{63}Cu NMR

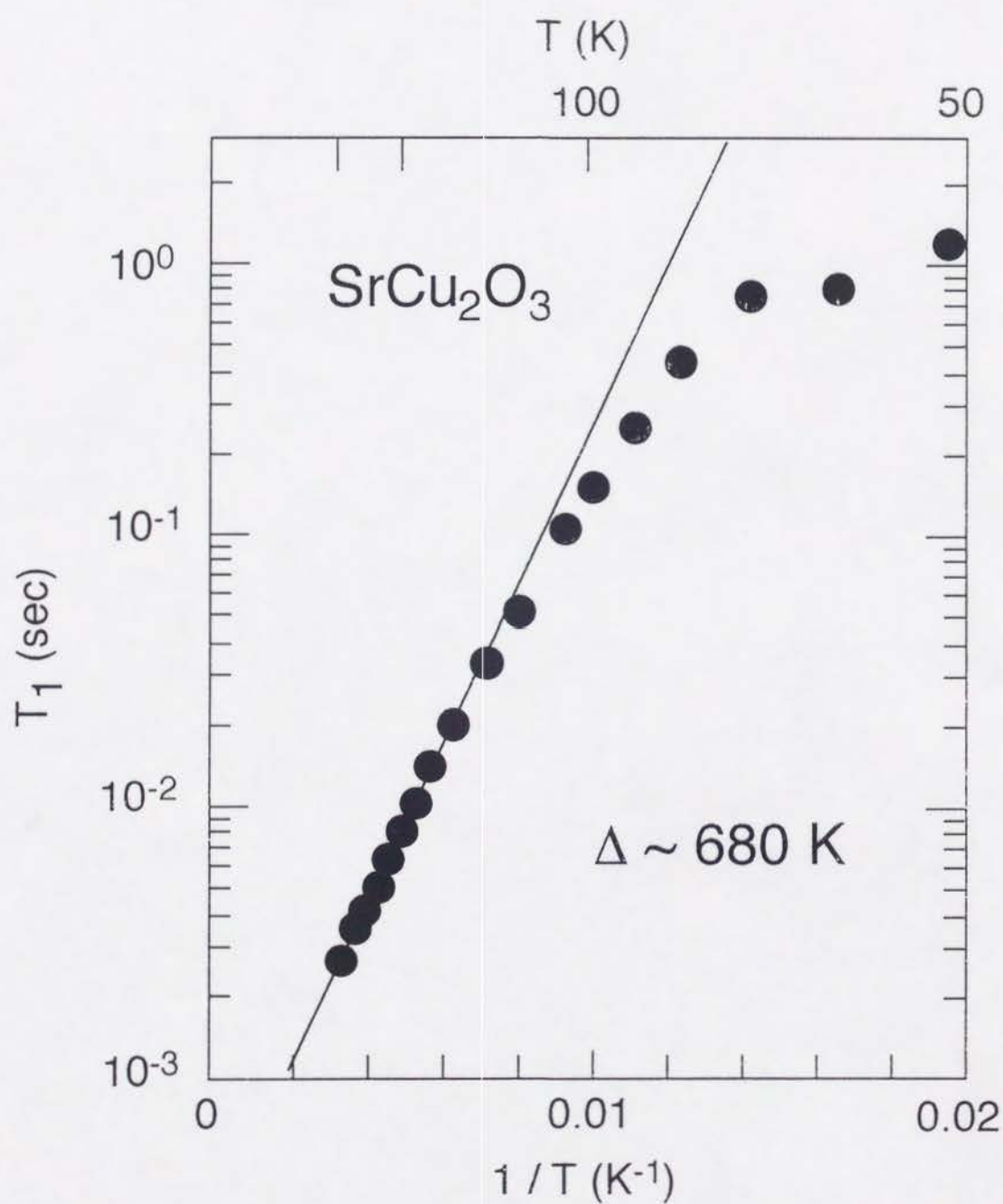


図6.7
 SrCu_2O_3 $1/T_1$ 温度変化のアレニウスプロット

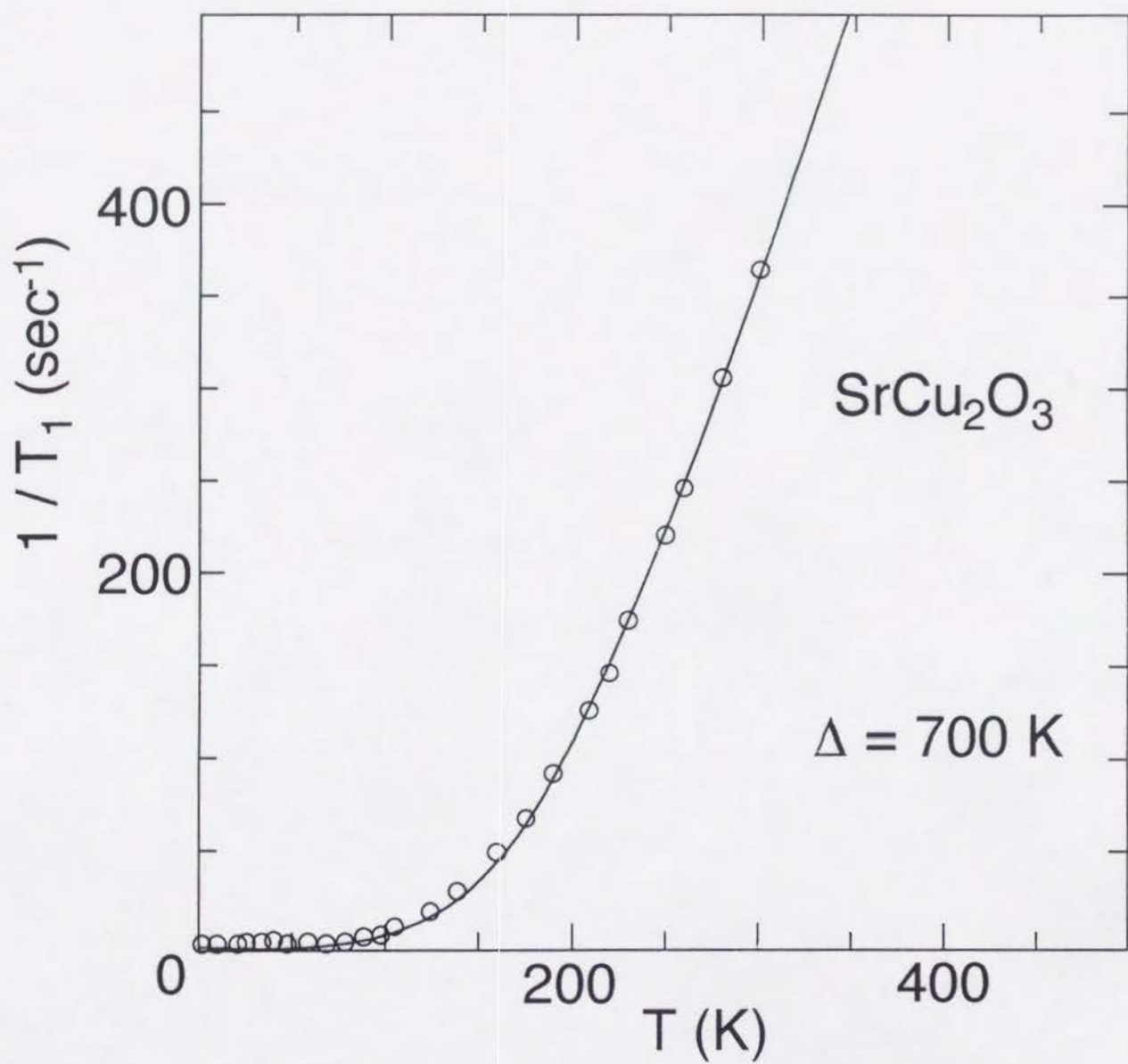


図6.8
 SrCu_2O_3 $1/T_1$ 温度変化と理論式によるフィティング

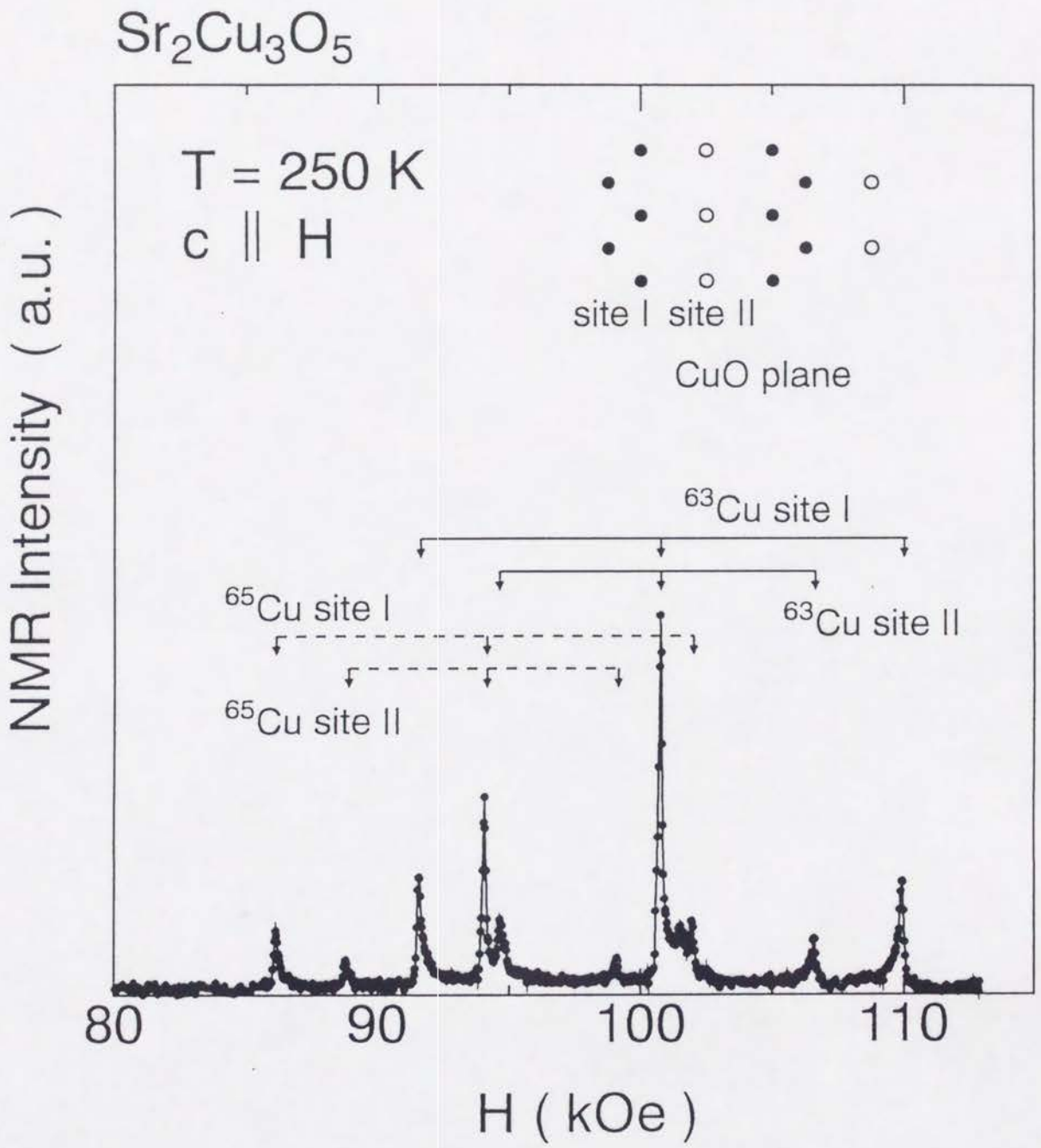


図6.9
 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ のNMRスペクトル

^{63}Cu NMR $1/T_1$

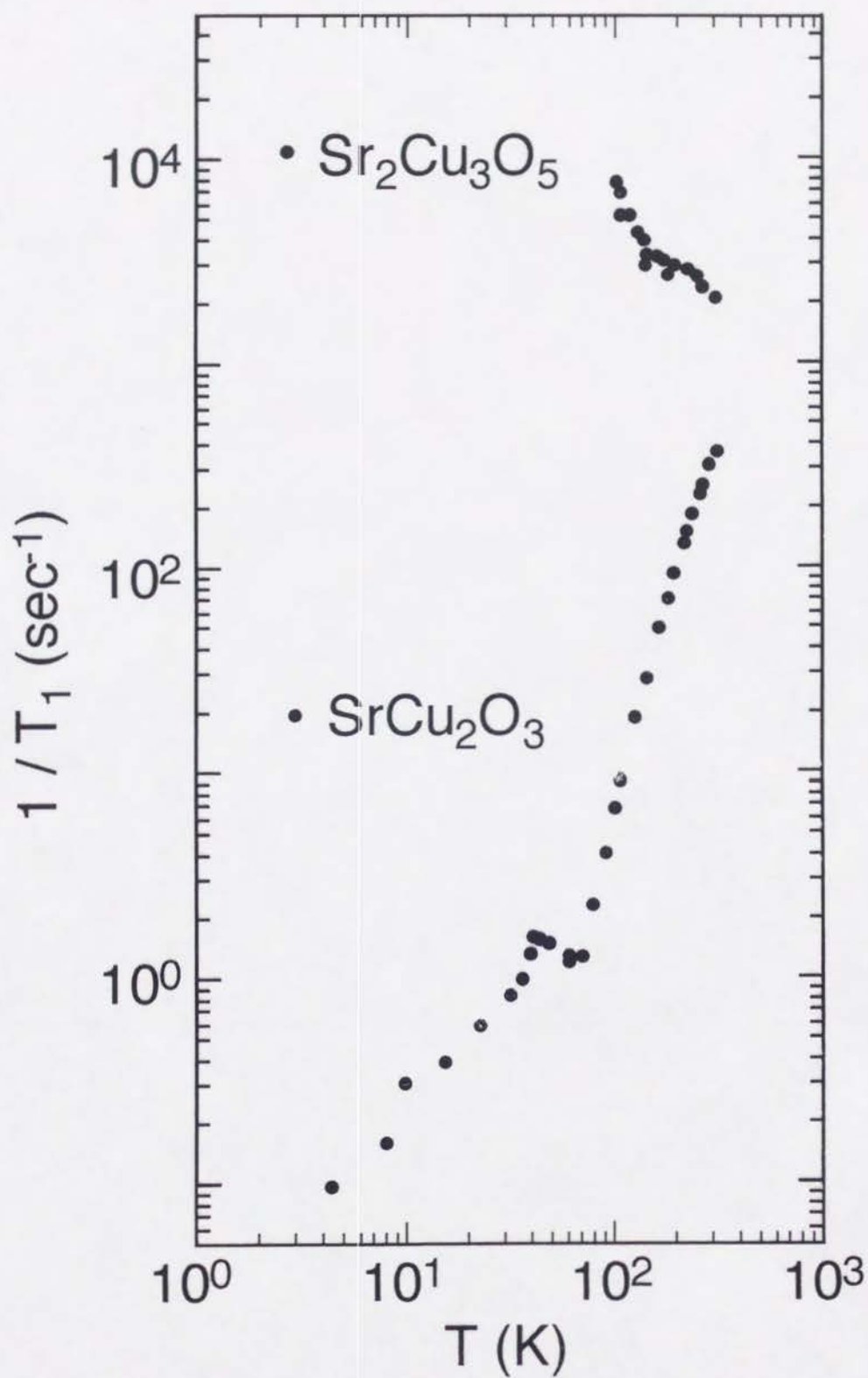


図6.10
 SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の $1/T_1$ の温度変化

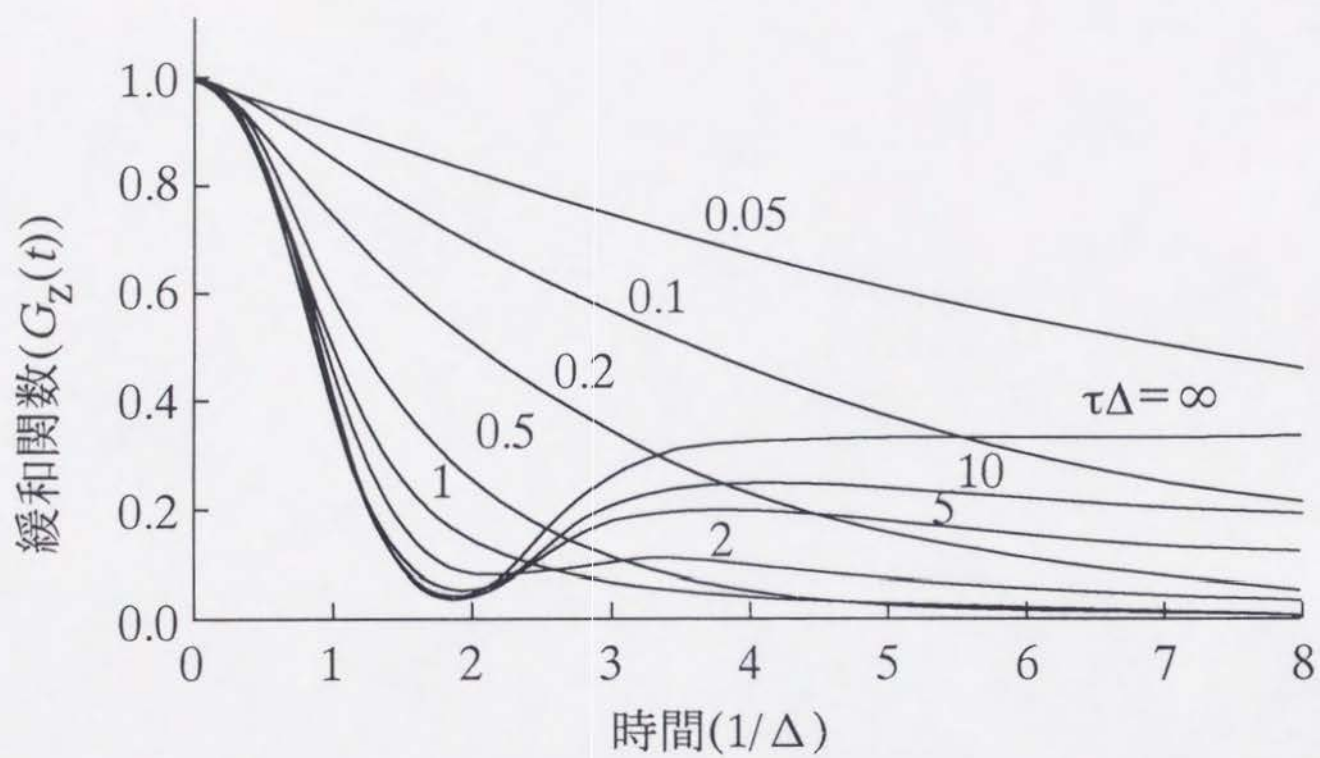


図6.11
ゼロ磁場 μ SR の緩和関数

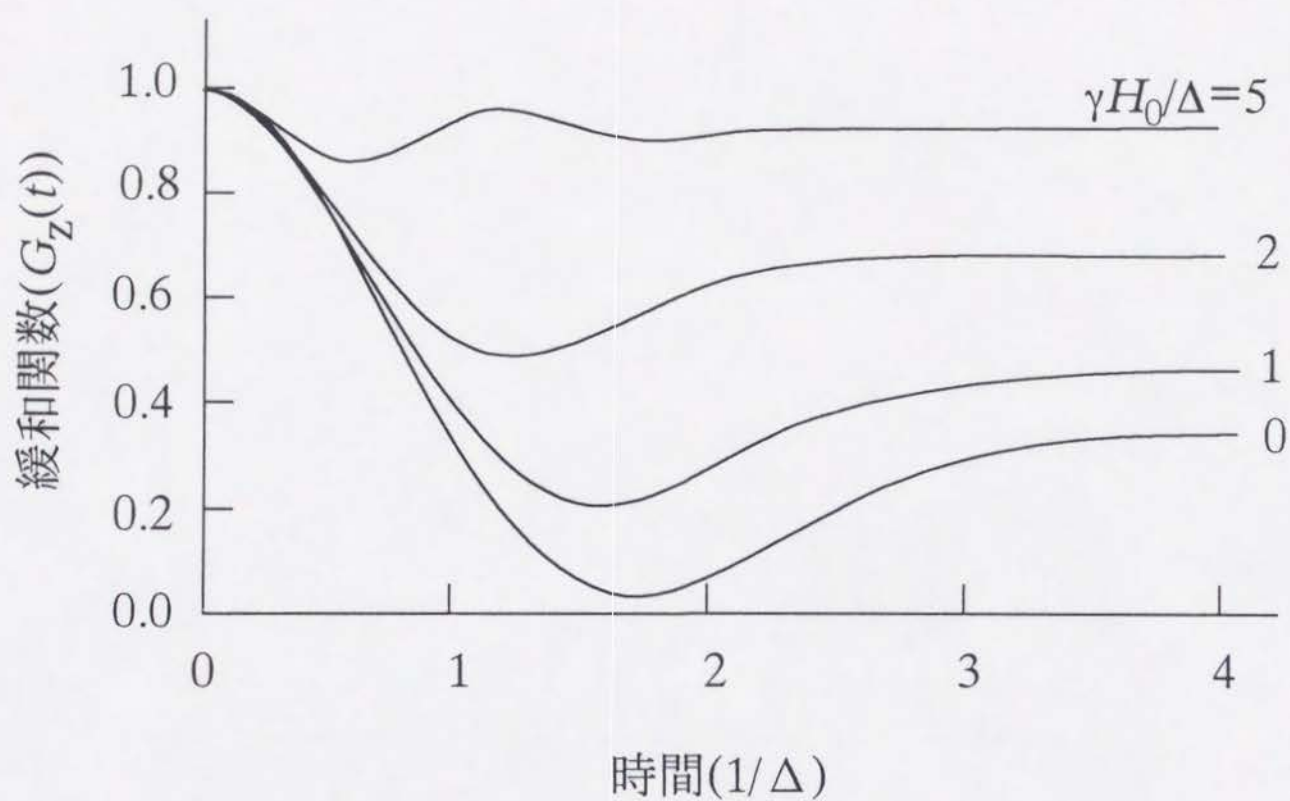


図6.12
縦磁場 μ SRの緩和関数

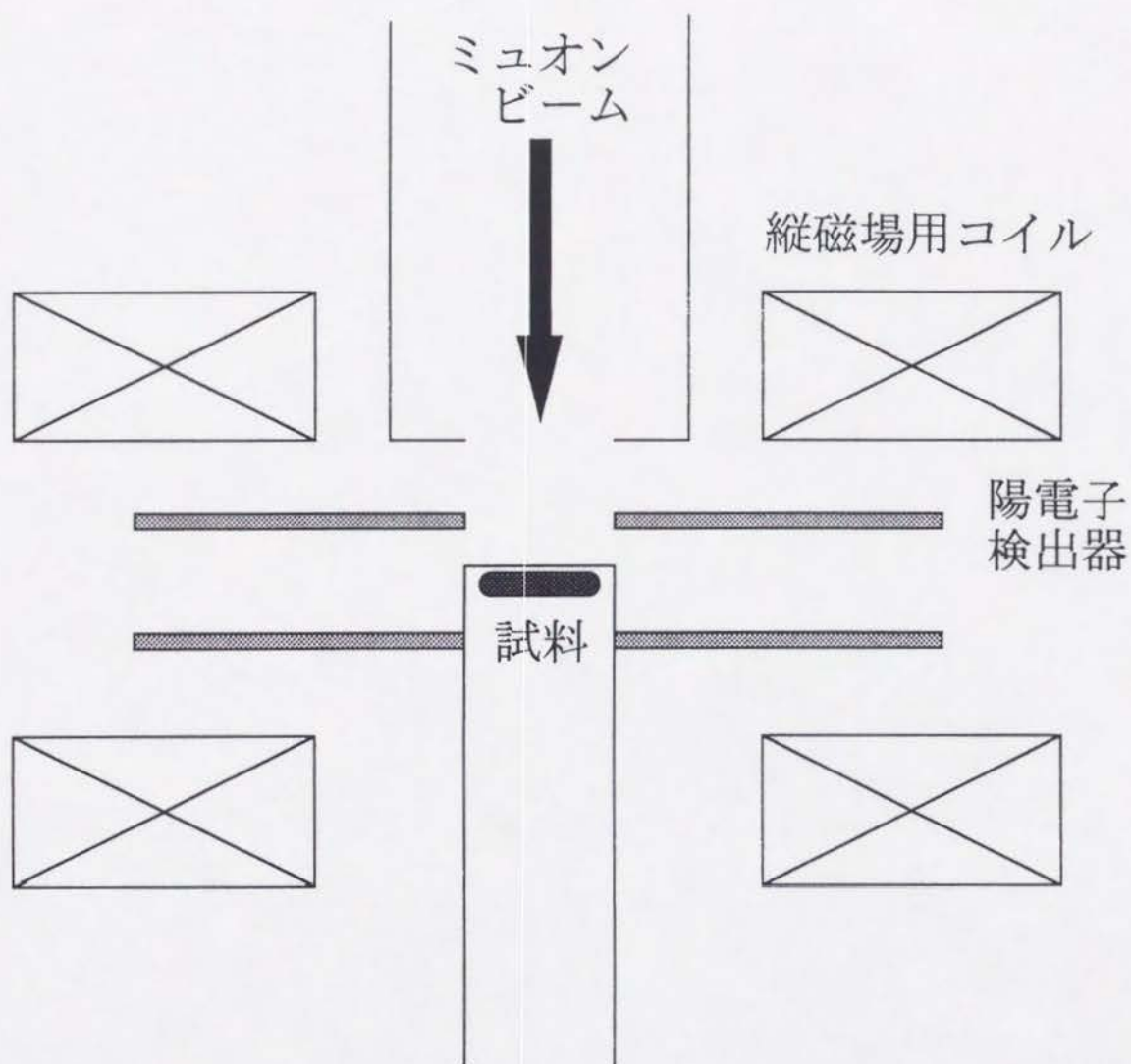


図6.13
 μ SR測定装置の概要

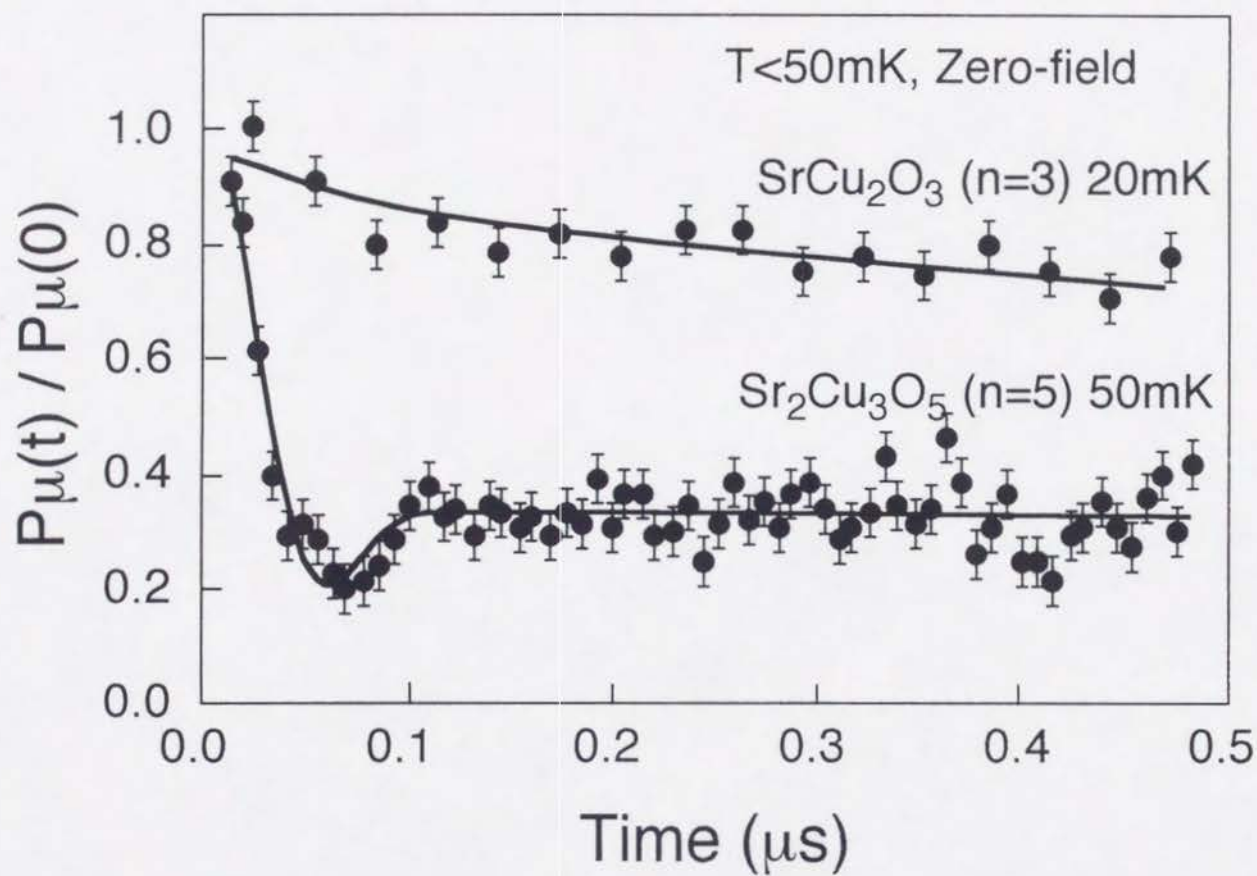


図6.14
SrCu₂O₃、Sr₂Cu₃O₅のゼロ磁場 μ SR スペクトル

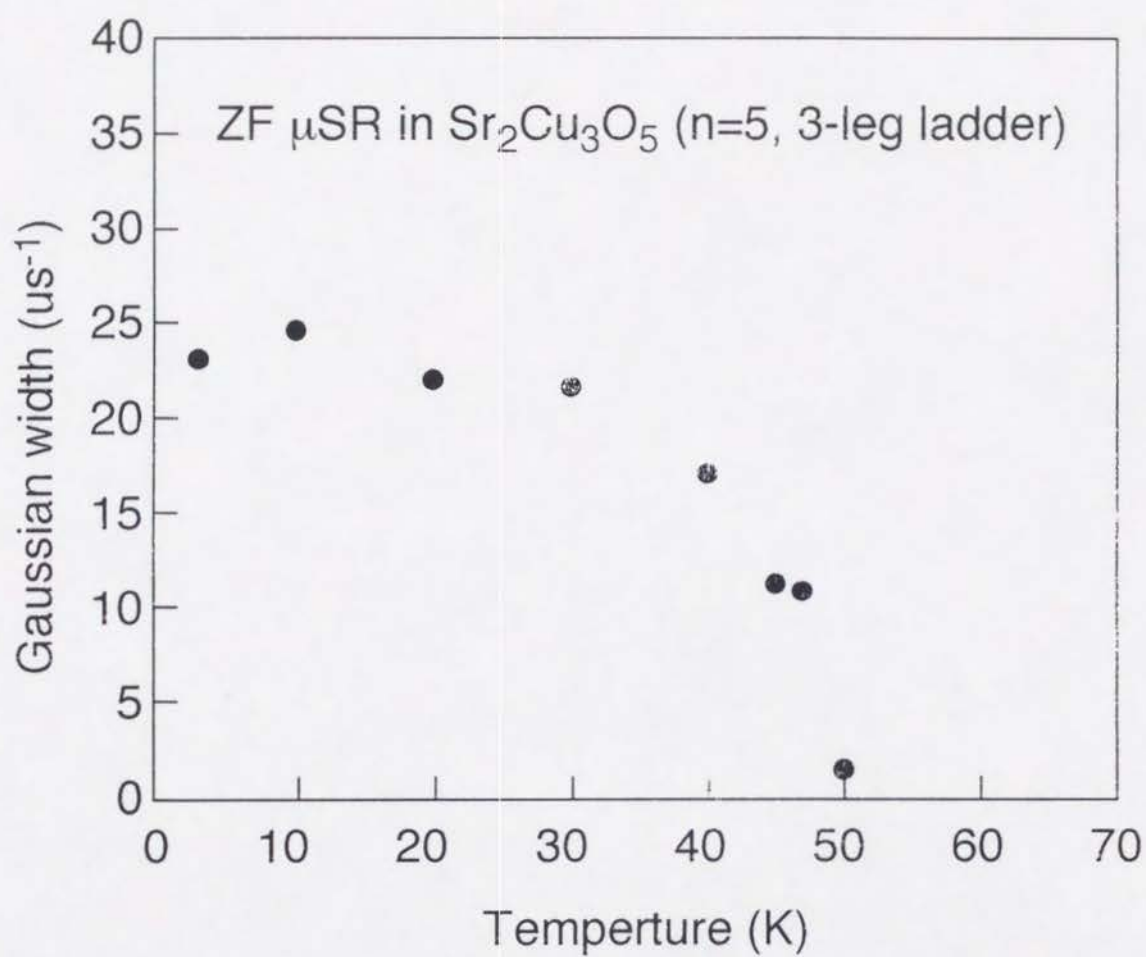


図6.15
 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の内部磁場ガウシアン幅の温度変化

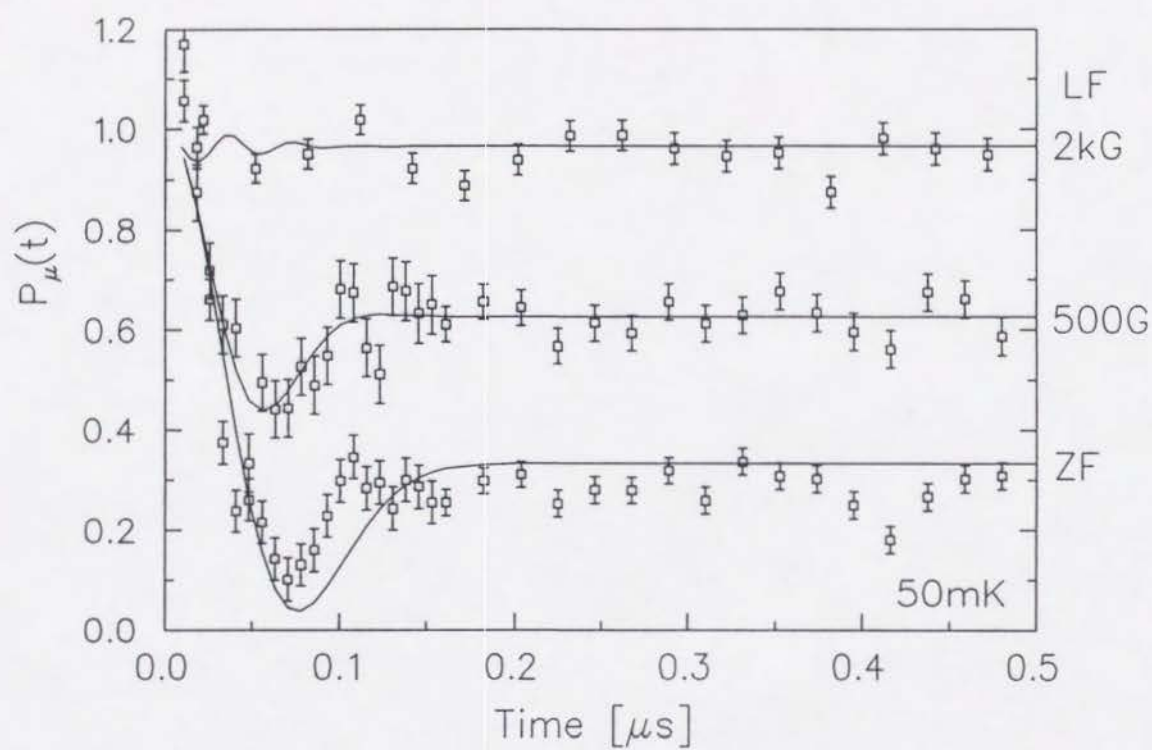


図6.16
 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の縦磁場 μ SR スペクトル

第7章 Srサイト置換による SrCu_2O_3 へのキャリアーの注入

7. 1 はじめに

これまでの研究から、 SrCu_2O_3 が理論の予想通り $J/2$ 程度の大きさのスピンギャップを持つことが確かめられた。この章では、Srサイトの元素置換によってキャリアーをドーブし、スピンギャップに与える影響について検討した結果をまとめる。理論的にはキャリアーを持った二本足梯子格子の基底状態は超伝導かCDWであると考えられており、その検証には大きな興味を持たれる。

7. 2 実験

試料は $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_2$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ 、 La_2O_3 、 CuO の混合物を原料として合成した。二価のアルカリ土類を三価のLaで置換するので、電子をキャリアーとして注入することになる。Laを入れた試料については、強い還元雰囲気を得るために、上下が開いた金のチューブに詰めて高压セルに入れた。得られた試料をXRDで相同定し、リートベルト法で格子定数を精密化した後、SQUIDで磁性を測定した。

7. 3 結果

La置換を行うに先だってSrサイトを一部BaまたはCaで置換して、 ACu_2O_3 の安定生成領域を調べた。その結果 $A = \text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6} \sim \text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}$ の範囲で ACu_2O_3 が得られることがわかった。しかし、 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_3$ の単相試料を得るためには8GPaの圧力が必要であった。a、c軸の組成に対する変化の様子を図7.1に示す。これらの試料ではCu-O-Cu結合距離が変化しており、帯磁率を測定してスピンギャップの大きさを見積ればJの値の変化に伴うスピンギャップ変化を観測できると期待される。図7.2にその結果を示す。ここでのスピンギャップのサイズは350K以下のデータから求めたものなので、 SrCu_2O_3 のものが380Kと、6章で議論した値とは多少異なっている。a軸長の伸張にともなってギャップのサイズは微妙に減少しているようにもみえるが、

有意な差は現われなかった。これは $J=4t^2/\Delta_{CT}$ (Δ_{CT} はCu3dのupper Hubbard軌道とO2p軌道とのエネルギー差、電荷移動ギャップ)を決めている二つの要因のうち、移動積分 t は結合距離の伸張によって減少したのに対し、 Δ_{CT} が増加し、 J の値に大きな変化がでなかったことを示していると思われる。

つぎに、キャリアドーピングを行って超伝導性をひきだすため、 $Sr_{1-x}La_xCu_{1.9}O_{2.9}$ の組成で試料を用意した。置換量 x に対する、リートベルト法で精密化した格子定数の変化を図7.3に示す。 x が増えるにしたがって a 軸が縮み、 c 軸は伸びており、確かに Cu_2O_3 面の反結合性軌道に電子キャリアが入っているのがわかる。しかし、 a 、 c 軸とも変化しているのは x が0.03程度までであり、固溶限は低い。この試料の帯磁率の温度変化を図7.4に示す。温度を下げるにしたがってスピンギャップ的に帯磁率は減少し、40K以下では小さな反磁性が観測された。しかし、これはその転移温度と体積分率の小ささから、試料中に混在した無限層超伝導体 $Sr_{1-x}La_xCuO_2$ によるものと思われる。この物質の T_c は x によらず43Kであることが知られている。この超伝導相の混在のため、得られたデータからスピンギャップの大きさを見積ることは不可能であった。

ついで、超伝導相の混在を防ぐため、Srを一部Baで置き換えて無限層相の生成を抑え、同様の実験を行った。 $(Ba_ySr_{1-y})_{1-x}La_xCu_{1.9}O_{2.9}$ の組成で試料を合成し、XRDのリートベルト解析で格子定数を精密化した。この場合、SrとBaの比がずれることでも格子定数は変化するので、組成に対する格子定数のプロットから固溶を議論するのは危険である。そこで、 $Ba_ySr_{1-y}Cu_2O_3$ の a 軸に対して c 軸をプロットし、La置換した試料のものと比べた。その結果が図7.5であるが、La置換したものはしていない試料のラインから外れており、確かに置換が起こっている事がわかる。 $x=0, 0.03$ の試料の帯磁率を図7.6に示す。大きな変化はなく、ここから求められたスピンギャップの大きさにも有意な差はない。

7. 4 考察

残念ながらLa置換した試料において超伝導は現われなかった。これは固溶限の低さによるものであると思われるが、同じく一次元系でスピンギャップを持つハルデン物質の Y_2BaNiO_5 ではYを0.2程度までCaで置換で置換でき、十分と思われる

だけのホールドープが可能であるにも関わらず、電気伝導は半導体的である。一般に一次元系ではドーピングに伴う格子の歪みに電子系が敏感で、キャリアの局在化が起こりやすい。梯子格子の超伝導化についても、電界効果等、格子の歪みを伴わない形でのキャリア注入を行う必要があるのかもしれない。また、Li、Na、Kのアルカリ金属置換によるホールドープも試みたのだが、こちらは固溶自体が起こらなかった。

静帯磁率からはドーピングによるスピングャップの変化は観測されなかったのだが、大阪大学基礎工学部の石田らによるNMRの測定[7-1]ではその変化が確認されている。図7.7は $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_3$ の仕込み組成から出発した試料のナイトシフト、 $1/T_1$ の温度変化である。これまでの結果から実際に固溶しているLaは0.03程度だとおもわれるが、NMRではメインの相からのシグナルだけを観測するので、不純物の混入は問題にならない。比較のためにLaなしの試料の物と一緒にプロットした。SQUIDによる静帯磁率と同様、ナイトシフトは両者に変化はない。しかしながら、 $1/T_1$ はLa置換することで明らかに大きくなっている。これはスピングャップがドーピングによって小さくなっていることを示している。Troyerらによれば帯磁率、 $1/T_1$ はどちらも $q=0$ の近傍の励起を観察しているはずであるが、6章で見積もられたスピングャップの大きさに続き、キャリアードープに対する振る舞いについても両者に違いが現れたことをどう説明づけるかは今後の課題である。

Lattice Constants of ACu_2O_3 ($A=Ca, Sr, Ba$)

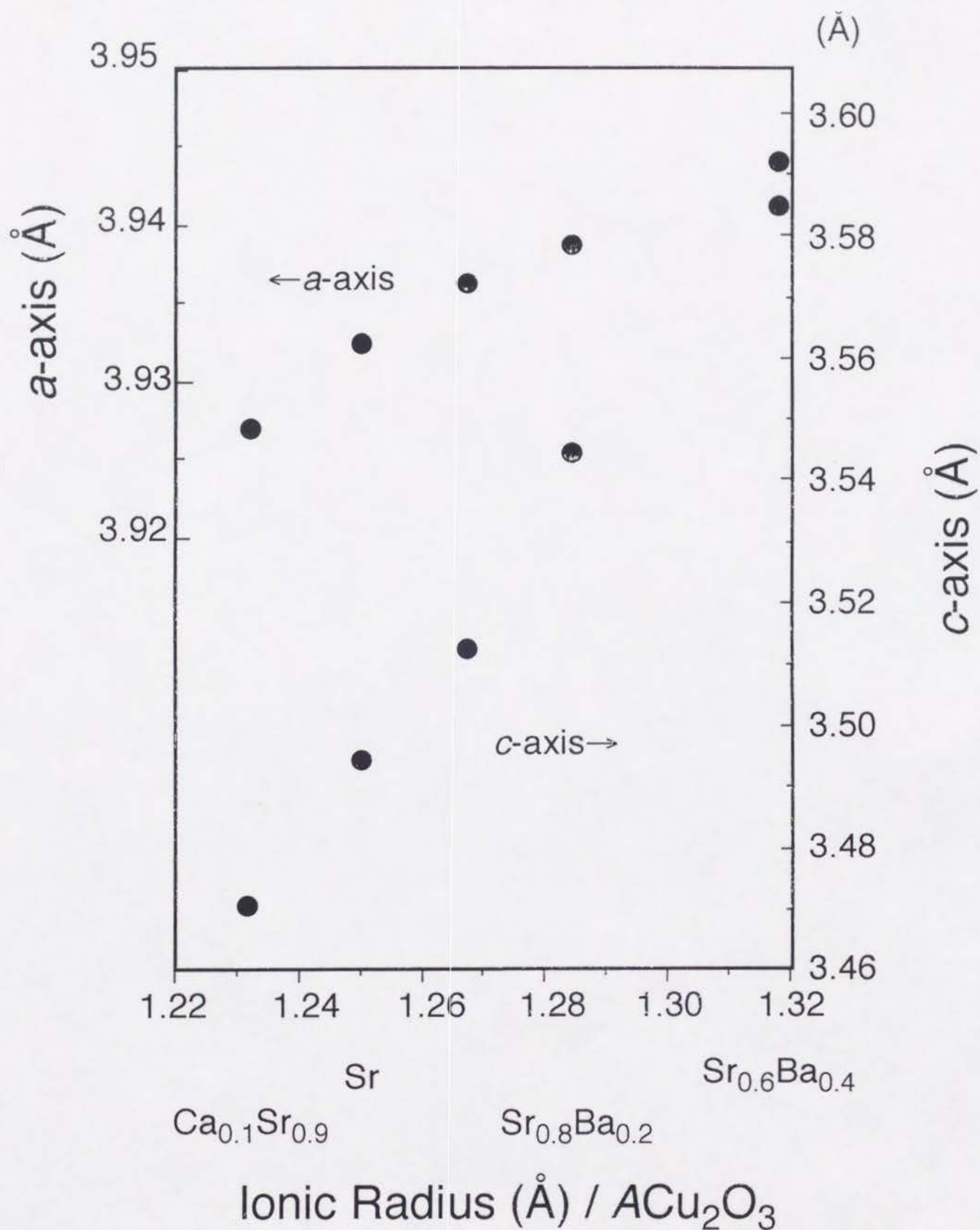


図7.1

ACu_2O_3 の平均Aイオン半径に対する格子定数変化

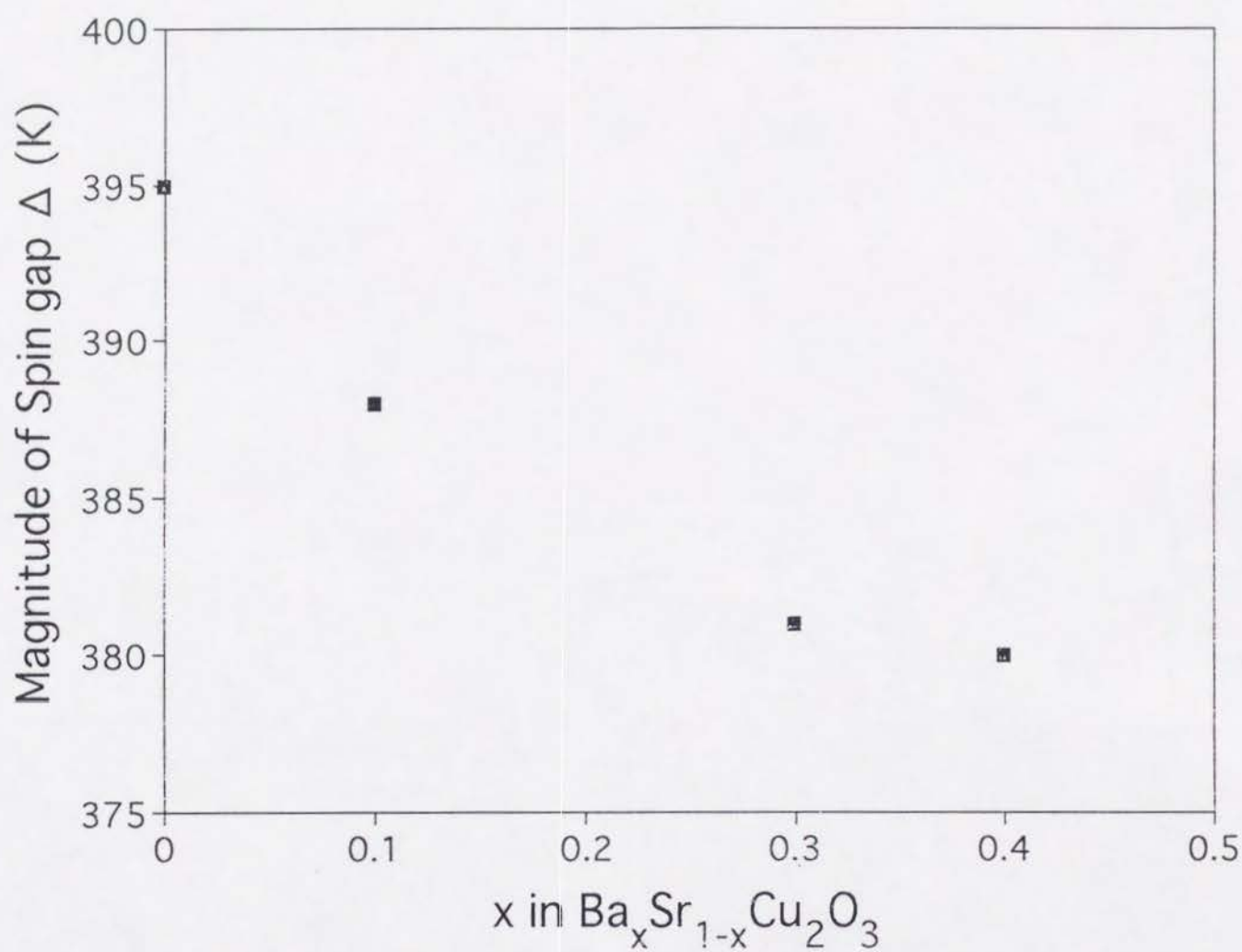


図7.2
 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_3$ のスピンギャップの大きさの組成依存性

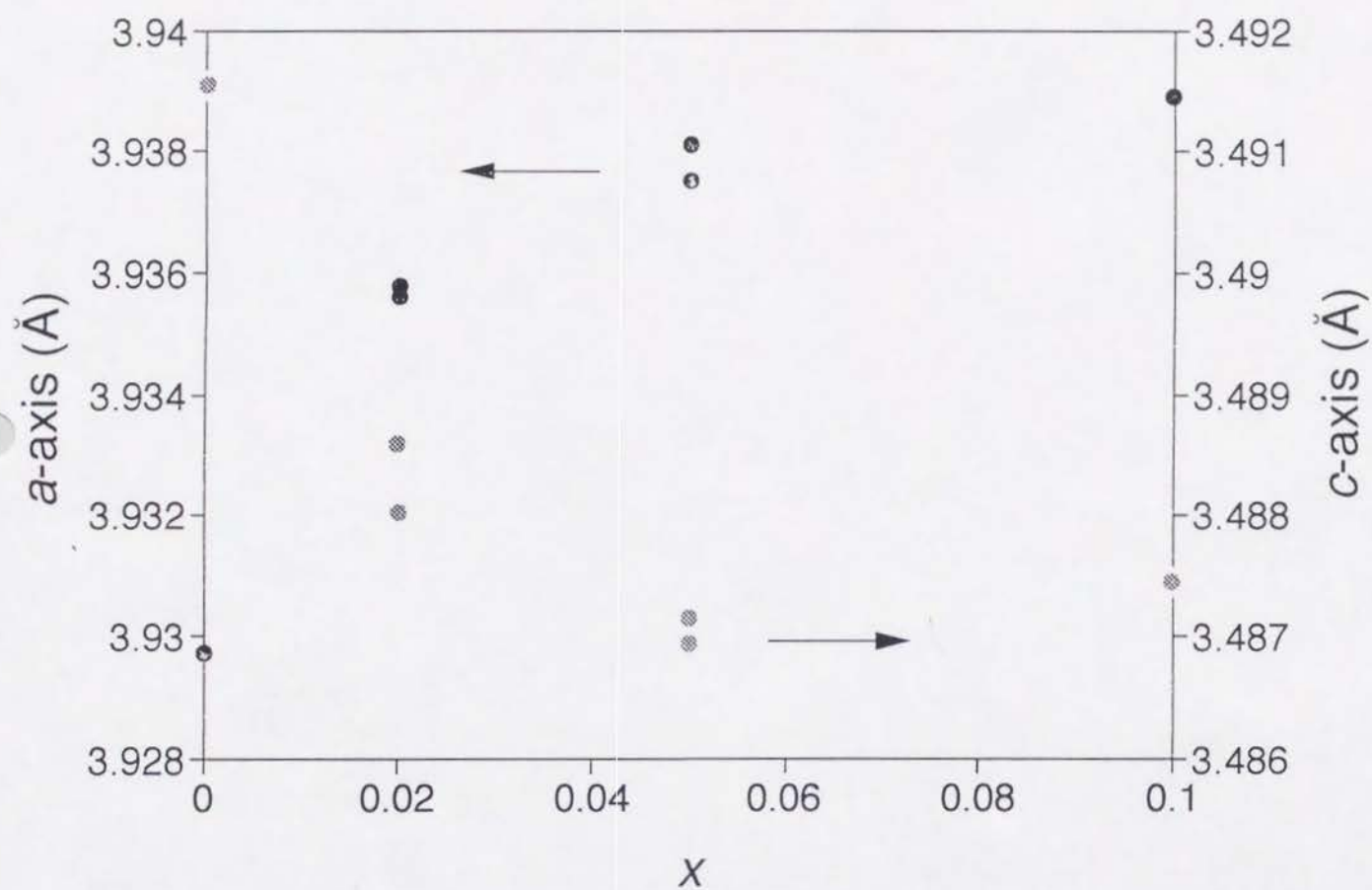
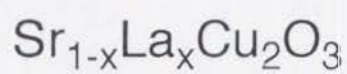


図7.3
 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_3$ の格子定数

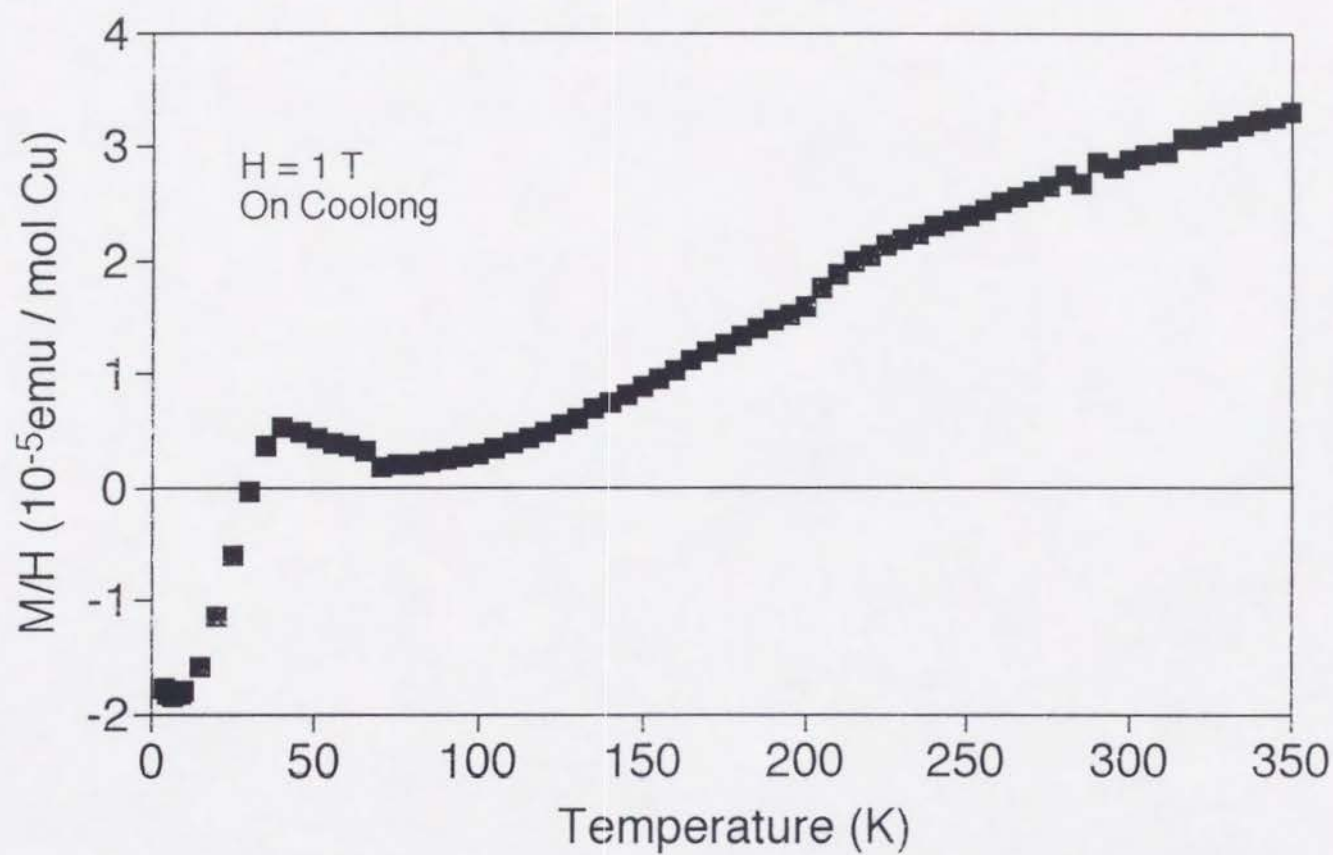
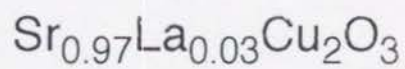


図7.4
 $\text{Sr}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{Cu}_2\text{O}_3$ の帯磁率温度変化

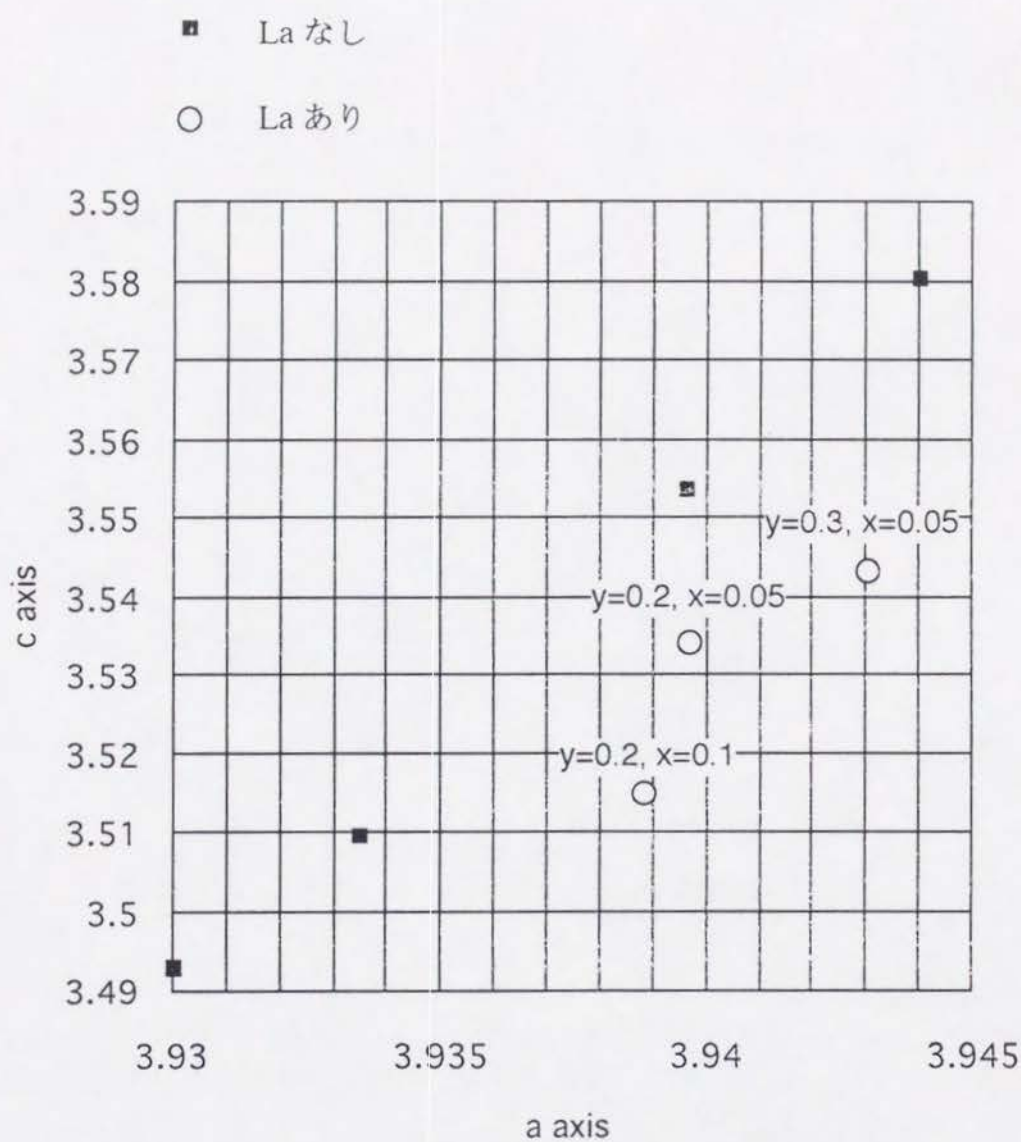


図7.5
 $(\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y})_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の格子定数

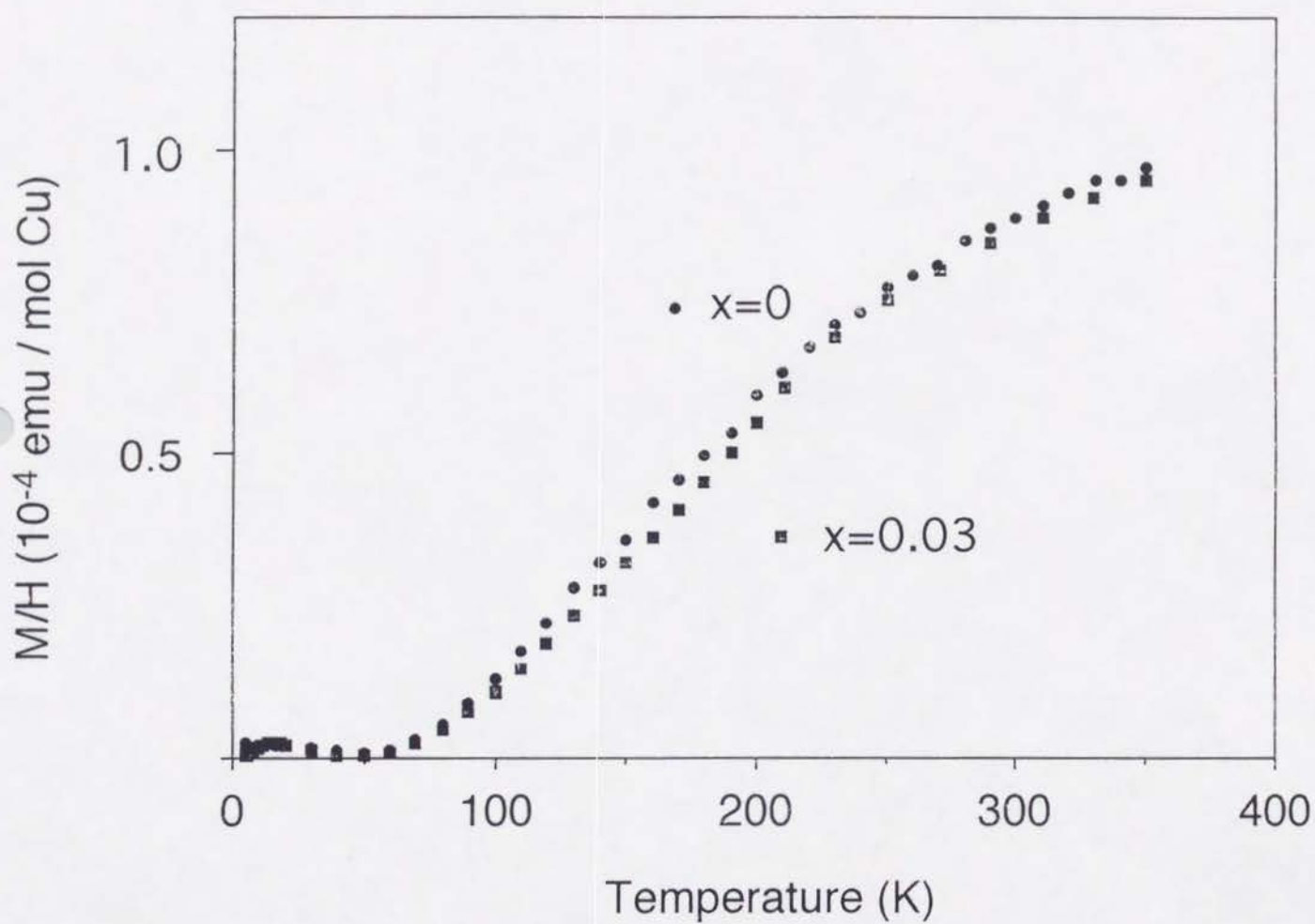
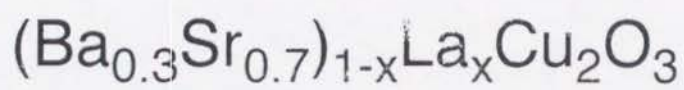


図7.6
 $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_3$ の帯磁率温度変化

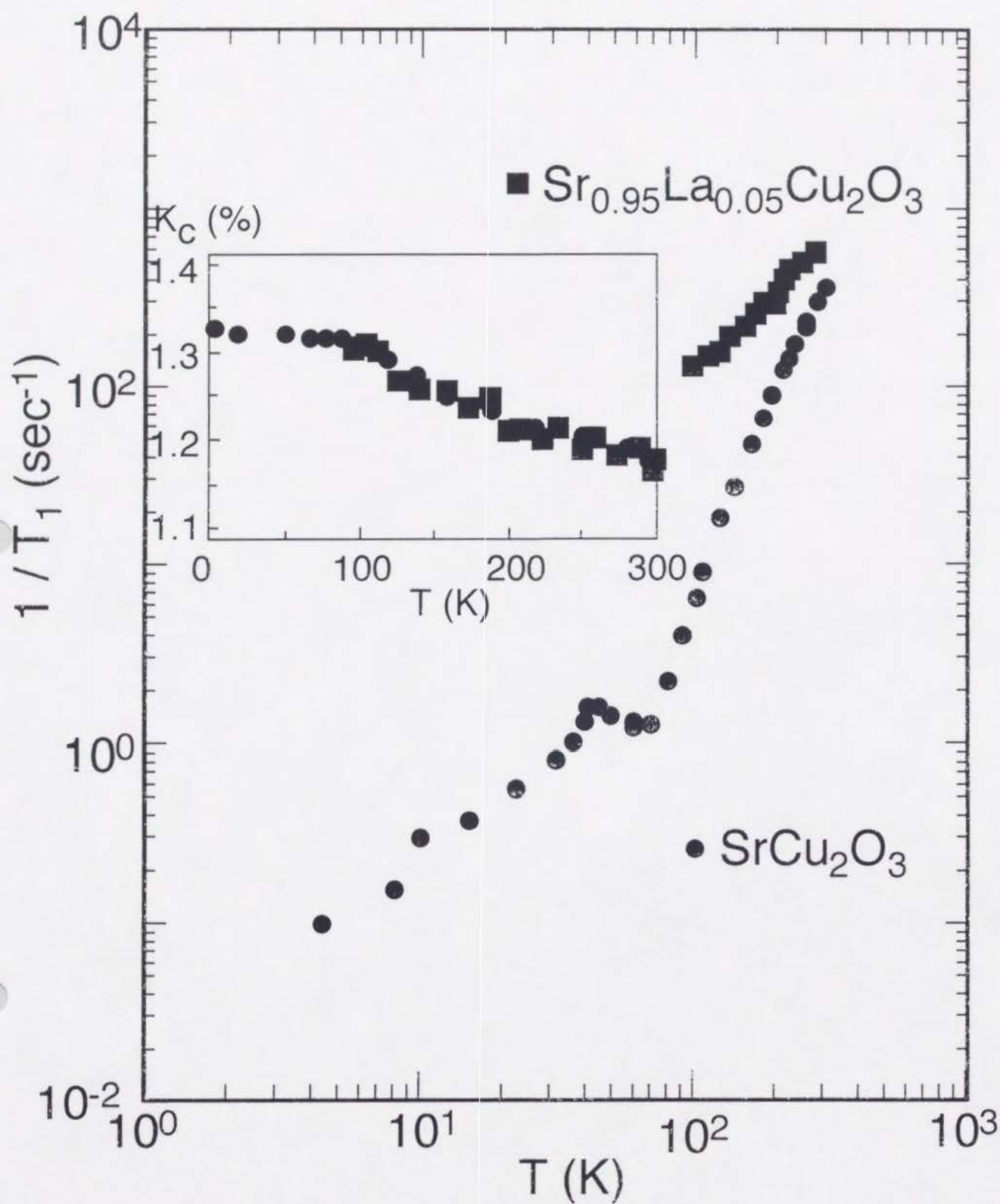


図7.7
 SrCu_2O_3 と $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_3$ の $1/T_1$ 及びナイトシフトの温度変化

第8章 結び

本研究では銅酸化物を高圧下で合成し、そこに現れた、超伝導、スピンギャップという量子効果による現象について研究した。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1 $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_{2-\delta}$ の組成から出発し、6GPaの高圧下で合成した無限層化合物が酸化、還元 of 合成雰囲気によって110K、40Kの T_c を持つ超伝導体になること。
- 2 上記の超伝導体はSr欠損の集中した欠陥層を含み、二枚のSr欠陥層の間の CuO_2 面の酸素量が変化することで n 型、 p 型の超伝導体になること。
- 3 スピン1/2二本足梯子格子を持つ SrCu_2O_3 が理論の予言通り400K程度のスピンギャップを持つこと。
- 4 三本足梯子格子を持つ $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ は理論の予言通りギャップレスであるが、その基底状態は期待される長距離RVB状態ではなく、約50K以下で何らかの磁気秩序を持つこと。

本研究中の無限層超伝導体の発見が契機となって、高圧下での超伝導物質探索が盛んに行われる様になり、これまでに数多くの新超伝導体が見つかった。こうした発見は直接応用化に結びつくものではないが、モデル物質の数が増えることで高温超伝導機構の理解が進むことを期待する。梯子格子については当初の目標であった超伝導化は果たせていないものの、理論的に予言されていたスピンギャップの有無を明確に確認することができた。今後も中性子散乱によるスピン相関の直接的な観測や、磁性を担うCuの非磁性元素での置換が磁性に与える影響の研究など、山積する課題を解決していく必要がある。

参考文献

- [1-1] J. G. Bednortz and K. A. Müller: Z. Phys. B 64 (1986) 189.
- [1-2] S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzari, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy and R. Beyers: Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2539.
- [1-3] A. Shilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott: Nature 363 (1993) 56.
- [1-4] M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura: Phys. Rev. Lett 70 (1993) 3651.
- [1-5] J. Darriet and L. P. Regnault: Solid State Comm. 86 (1993) 409.
- [1-6] 例えば 超伝導現象 (M. ティンカム) 産業図書、超伝導入門 (A. C. ローズ) 産業図書
- [1-7] M. K. Wu, J. P. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.
- [1-8] H. Maeda, Y. Tanaka, M. fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209.
- [1-9] 固体物理<高温超伝導—物質、物性、理論—>特集号 (1990)、セミナー高温超伝導 (福山秀敏編) 丸善、物性物理の新概念 (福山秀敏編) 培風館 第7章
- [1-10] Y. Tokura and T. Arima: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2388.
- [1-11] J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen: Phys. Rev. Lett. 55 (1988) 418.
- [1-12] Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida: Nature 337 (1989) 138.
- [1-13] C. C. Almasan and M. B. Maple: Chemistry of High-Temperature Superconductors, (ed. C.N.R. Rao) World Scientific, (1991) 205.
- [1-14] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
- [1-15] 加倉井和久、勝又紘一: 日本物理学会誌49 (1994) 440、磁性 (金森順二郎) 培風館、固体物理学入門 (C. キッテル) 丸善 14、15章
- [1-16] H. Bethe: Z. Phys. 71 (1931) 205.
- [1-17] J. d. Cloizeaux and J. J. Pearson: Phys. Rev. 128 (1962) 2131.
- [1-18] Y. Endoh, G. Shirane, R. J. Birgeneau, P. M. Richards and S. L. Holt: Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 170.
- [1-19] G. Müller, H. Thomas, H. Beck and J. C. Bonner: Phys. Rev. B 24 (1981) 1429.
- [1-20] P. W. Anderson: Mat. Res. Bull. 8 (1973) 153.
- [1-21] J. C. Bonner and H. W. J. Blöe: Phys. Rev. B 25 (1982) 6959.
- [1-22] W. E. Hatfield: J. Appl Phys. 52 (1981) 1985.
- [1-23] H. J. M. d. Groot, L. J. d. Jongh and R. D. Willett: J. Appl. Phys 53 (1982) 8038.
- [1-24] I. S. Jacobs, J. W. Bray, J. H. R. Hart, L. V. Interrante, J. S. Kasper, G. D. Watkins, D. E. Prober and J. C. Bonner: Phys. Rev. B 14 (1976) 3036.
- [1-25] S. Huizinga, J. Kommandeur, G. A. Zawatzky and B. T. Thole: Phys. Rev. B 19

(1979) 4723.

- [1-26] F. D. M. Haldane: Phys. Rev. Lett 50 (1983) 1153.
- [1-27] I. Affleck: Phys. Rev. B 41 (1990) 6697.
- [1-28] T. Moriya: J. Phys. Soc. Jpn 18 (1963) 516.
- [1-29] H. Yasuoka, T. Imai, T. Shimizu: in *Strong Correlation and Superconductivity*, (ed H. Fukuyama) Springer Verlag (1989) 254
- [1-30] J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burlet, J. Bossy, J. Y. Henry and G. Lapertot: Physica C 185-189 (1991) 86.
- [1-31] T. Tanamoto, H. Kohno and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn 61 (1992) 1886.
- [1-32] E. Dagotto, J. Riera and D. Scalapino: Phys. Rev. B 45 (1992) 5744.
- [1-33] T. Barnes, E. Dagotto, J. Riera, E. S. Swanson: Phys. Rev. B 47 (1993) 3196
- [1-34] D. C. Johnston, J. W. Johnson, D. P. Goshorn and A. J. Jacobson: Phys. Rev. B 35 (1987) 219.
- [1-35] T. M. Rice, S. gopalan and M. Sigrist: EuroPhys. Lett. 23 (1993) 445.
- [1-36] M. Sigrist, T. M. Rice and F. C. Zhang: Phys. Rev. B 49 (1994) 12058.
- [1-37] S. R. White, R. M. Noack and D. J. Scalapino: Phys. Rev. Lett 73 (1994) 886.
- [1-38] M. Troyer, H. Tsunetsugu and D. Wütz: Phys. Rev. B 50 (1994) 13515.

[2-1] 化学総説 2 2 超高压と化学 (日本化学会編)

[2-2] 実験物理学講座 1 8 超高压 (箕村 茂編) 共立出版

[2-3] F. Izumi: in *The Rietveld Method* (ed. R. A. Young), Oxford University Press, (1993) Chap. 13

[2-4] 電子相関 (川端有郷) 丸善

[3-1] T. Siegrist, S. M. Zahurac, D. W. Murphy and R. S. Roth: Nature 334 (1988) 231.

[3-2] 山根久典, 宮崎 譲 and 平井敏雄: 日本セラミックス協会学術論文誌 97 (1989) 143.

[3-3] C. L. Teske and Hk. Muller-Buschbaum: Z. Anorg. Allg. Chem 371 (1969) 325; 379 (1970) 234

[3-4] T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, S. Z. Sunshine, J. V. Waszczak and R. S. Roth: Mat. Res. Bull. 23 (1988) 1429.

[3-5] 15. M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, H. Okada, M. Miyamoto and K. Kusaka, Physica C 159 (1989) 375.

[3-6] 14. D. Vaknin, E. Caignol, P. K. Davies, J. E. Fischer, D. C. Johnston and D. P. Goshorn Phys. Rev. B 39 (1989) 9122.

- [3-7] M. G. Smith, A. Manthirman, J. Zhou, J. B. Godenough and J. T. Markert: Nature 351 (1991) 549.
- [3-8] G. Er, Y. Miyamoto, F. Kanamaru and S. Kikkawa: Physica C 181 (1991) 206.
- [3-9] R. D. Shannon and C. T. Prewitt: Acta. Cryst. B25 (1969) 925.
- [4-1] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin and V. M. Vinokur: Rev. Mod. Phys. 66 (1994) 1125
- [4-2] 岸尾光二 Private Communication
- [4-3] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. and L. W. Rupp Jr.: Physica C 165 (1990) 419
- [4-4] D. Kovatcheva, P. Strobel, B. Souletie and A. W. Hewat: Physica C 174 (1991) 280
- [4-5] W. J. Zhu, Y. S. Yao, X. J. Zhou, B. Yin, C. Dong, Y. Z. Huang, Z. X. Zhao: Physica C 230 (1994) 385
- [4-6] Z. Hiroi, N. Kobayashi and M. Takano Nature 371 (1994) 139
- [6-1] J. C. Bonner and M. Fisher: Phys. Rev 135 (1964) A640.
- [6-2] J. W. Hall: Ph. D. Dissertation, University of North Carolina, Chapel Hill, NC 27514 (1977) .
- [6-3] 朝山邦輔: 遍歴電子系の磁性と超伝導 (川畑有郷、安岡弘志編) 第3章
- [6-4] K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, M. Azuma, Z. Hiroi and M. Takano: J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 3222paper.
- [6-5] 物性物理学シリーズ5 物性実験の基礎 (岡田利弘、沢田正三、藤田英一) 朝倉書店 第12章
- [6-6] T. Moriya: J. Phys. Soc. Jpn 18 (1963) 516.
- [6-7] T. Shimizu, H. Yasuoka, T. Tsuda, Y. Ueda and K. Kosuge: Bull. Mag. Reson. 12 (1990) 39
- [6-8] K. Kojima, A. Keren, G. M. Luke, B. Nachumi, W. D. Wu, Y. J. Uemura, M. Azuma and M. Takano: Phys. Rev. Lett. 74 (1994) 2812.
- [6-9] 固体物理<mSR- ミュオンスピン回転・緩和・共鳴->特集号(1991)
- [6-10] I. R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki and R. Kubo: Phys. Rev. B 20 (1979) 850.
- [6-11] J. C. Bonner, H. W. Blöe, J. W. Bray and I. S. Jacobs: J. Appl. Phys. 50 (1979) 1810.
- [6-12] W. E. Hatfield: J. Appl Phys. 52 (1981) 1985.
- [6-13] T. Barnes and J. Riera: Phys. Rev. B 50 (1994) 6817.
- [6-14] R. S. Eccleston, T. Barnes, J. Body and J. W. Johnson: Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 2626

- [6-15] A. Keren, L. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, W. D. Wu and Y. J. Uemura:
Phys. Rev. B 48 (1993) 12926
- [6-16] スピングラス (高山 一) 丸善
- [7-1] 石田憲二 Private Communication

謝辞

本研究は多くの方々の御指導と御鞭撻の下で行われました。

高圧実験の手ほどきを戴くと同時に酸素量の分析を行っていただいた三重大学工学部 武田保雄助教授に深く感謝いたします。

高圧実験を御指導下さり、高圧装置の使用を快くお許し戴いた大阪大学理学部 大高理博士、山中高光教授、久米昭一教授（現龍谷大学理工学部教授）に厚く御礼申し上げます。

データの取り扱いについて有益な御助言を賜りました東京大学物性研究所 高木英典助教授に深く感謝申し上げます。

NMRの実験を元に有益な御助言を戴き、またデータの引用をご快諾いただいた大阪大学基礎工学部 石田健二博士、北岡良雄助教授に厚い感謝の意を表します。

μ SRの実験結果から御助言を下さり、結果の引用を快くお許し戴いたコロンビア大学 小嶋健児氏、植村泰朋教授に深く感謝いたします。

大学院入学以来絶えざる御指導と御鞭撻を戴いた京都大学化学研究所の坂東尚周教授、池田靖訓氏に厚く御礼申し上げます。

終始御懇切な御指導と御教示並びに御鞭撻を賜りました高野幹夫教授、試料の電子顕微鏡観測による構造解析に御協力下さり、適切な御助言を戴いた広井善二助教授をはじめとする京都大学化学研究所高野研の教職員、研修員、学生の皆様に深く感謝の意を表します。